HAL
open science

Diodes électroluminescentes à base de pérovskites hybrides quasi-2D

Simon Sandrez

To cite this version:

Simon Sandrez. Diodes électroluminescentes à base de pérovskites hybrides quasi-2D. Electronique. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0150 . tel-03336171

HAL Id: tel-03336171

https://theses.hal.science/tel-03336171v1

Submitted on 7 Sep 2021

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.

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Simon SANDREZ**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

DIODES ÉLECTROLUMINESCENTES À BASE DE PÉROVSKITES HYBRIDES QUASI-2D

Soutenue le 4 Juin 2021

Devant la commission d'examen composée de :

M. BOUCLÉ, Johann	Maître de Conférences, Univ. Limoges	Rapporteur
M. SCHULZ, Philip	Directeur de Recherche, CNRS Palaiseau	Rapporteur
Mme KATAN, Claudine	Directrice de Recherche, CNRS Rennes	Examinatrice
M. LOUNIS, Brahim	Professeur des Universités, Univ. Bordeaux	Président du jury
M. HIRSCH, Lionel	Directeur de Recherche, CNRS Bordeaux	Co-directeur de thèse
M. MAINDRON, Tony	Chargé de Recherche, CEA-LETI	Co-directeur de thèse
M. WANTZ, Guillaume	Maître de Conférences, Bordeaux INP	Co-directeur de thèse

Remerciements

Avant toute chose, je remercie les membres du jury, Johann Bouclé, Philip Schulz, Claudine Katan et Brahim Lounis, d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse, et pour leur correction minutieuse du manuscrit ainsi que les questions et discussions très intéressantes lors de la soutenance.

Un travail de thèse est un long périple aussi stimulant qu'éprouvant, impliquant d'innombrables rencontres qui permettent de construire le projet de thèse et de faire évoluer sa réflexion. Je souhaite remercier en premier lieu mes encadrants de thèse qui m'ont fait confiance et m'ont toujours poussé à donner le meilleur de moi-même. Tony Maindron d'abord, qui m'a encadré lors de mon stage de fin d'études, qui m'a donné envie de travailler dans ce domaine excitant de l'électronique organique. Je le remercie pour sa bienveillance et la rigueur qu'il m'a enseignée. Puis Guillaume Wantz et Lionel Hirsch, qui m'ont parfaitement intégré au laboratoire IMS et m'ont appris énormément, autant sur le plan scientifique que sur le plan personnel. Leur bonne humeur et leur humour ont été un coup de pouce pour travailler dans une ambiance positive au quotidien. Ils m'ont également permis de rencontrer énormément de monde à travers les nombreux workshop, conférences, école thématique, collaborations, missions etc. Je les remercie pour cela et pour m'avoir fait grandir au cours de ces trois ans de thèse. Je remercie également les collègues chercheurs de l'IMS, Sylvain, Damien, Mamatimin, Laurence, Isabelle, Cédric, Sophie et Pascal pour avoir créé une belle équipe dans le groupe organique et pour tous les conseils et leur disponibilité dès que j'en ai eu besoin.

En commençant ce projet de thèse peu maîtrisé au laboratoire, j'ai rapidement eu la chance de voyager pour gagner en compétences et connaissances. Je remercie toutes les personnes rencontrées à l'école thématique des Houches avec qui j'ai passé 2 semaines exceptionnelles, entre discussions scientifiques de haut niveau et relaxation avec tournoi de ping-pong, visite de Chamonix et soirées festives. Je pense en particulier à Manu, Baptiste, Pauline, Ha My, Paul, Vincent, Carolina, Alexis, Marius, Marco, Nadège, Kévin et Eirini, les organisateurs de cette école ainsi que Philippe et Jérôme avec qui on aura bien rigolé ! Plus tard mes encadrants m'ont également donné l'opportunité de passer 2 mois dans le laboratoire OPERA à Fukuoka, au Japon. Je remercie le Pr. Adachi de m'avoir accueilli ainsi que Hiroko pour m'avoir accompagné à mon arrivée et avant, Matthew de m'avoir pris sous son aile, et Tai, Chuanjiang et Toshinori pour l'assistance. Je remercie également le groupe des français, les deux Sébastien, Fabrice et Jean-Charles, et plus particulièrement Morgan et Fatima pour leur magnifique accueil et leur gentillesse. Ce fut une expérience incroyable et je suis très reconnaissant envers toutes ces personnes pour cela.

Je remercie ensuite toutes les personnes qui ont accepté de collaborer avec moi pour réaliser des expériences en dehors de l'IMS. Je pense notamment à Eric Lebraud, Stanislav Pechev, Mathieu Marchivie et en particulier Jérome Kalisky pour les mesures de DRX, Roland Lefevre pour l'UPS, Gilles Pecastaing pour l'AFM, Wiljan Smaal pour l'EQE et Sokha Khiev pour le PLQY, Luc Vellutini pour l'angle de contact, Jean-Paul Barnes et Claire Guyot pour les mesures ToF-SIMS, Patrick Demars pour le programme Labview et Sylvia Meunier-Della-Gatta pour les films d'ALD. Je souhaite également remercier chaleureusement les collègues du laboratoire LUMIN à Paris-Saclay pour m'avoir accueilli pendant une semaine chez eux pour les mesures TRPL, notamment Damien Garrot, Emmanuelle

Deleporte, Gabriel Chehade et Joanna Urban. Je remercie également Dario Bassani pour son expertise et sa disponibilité pour discuter autour de la chimie des pérovskites.

Une thèse est assurément plus facile lorsque l'on est bien entouré. J'ai eu cette chance à l'IMS avec la rencontre de nombreuses personnes qui m'ont aidé, soutenu, conseillé ou simplement accompagné dans des débats sans fin à la pause déjeuner ou dans les bars de Bordeaux. Je remercie notamment les "vieux", Frank, Jérémy, Cindy, Gilles, Abduleziz, Marcin, Marco, Rafa, Elodie, Subha, les doctorants, Natalia, Bruno, Alexandre, Zuzanna, Francis, Robin, Luis, Florence, Marina, Isabel, Simon, Onuma, Nhung ainsi que les stagiaires, Kate, Bachir, Sébastien, Quentin, Jong-Yun, Sairam, Clément, Justine, Lucas, Charles et j'en oublie certainement. Je remercie spécialement Charles pour son implication dans mon projet, je n'ai pas toujours été tendre mais il a toujours répondu présent. Également Marco pour son travail sur l'équipement automatisé avec sa toute nouvelle société Binary Design3d (ainsi que son template Latex, merci ! !). Enfin une spéciale dédicace pour Alex, qui m'a suivi pendant 3 ans à l'IMS d'abord comme stagiaire puis doctorant, et qui a toujours été présent pour me motiver et me redonner le moral dans les moments difficiles, avec qui j'ai partagé pleins de bières et de discussions (souvent les 2 à la fois), et qui m'a fait grandir humainement grâce à ses réflexions philosophiques et son ouverture d'esprit. Merci pour tout ça !

Finalement je remercie les personnes de mon entourage qui m'ont permis de souffler dans mon travail de thèse et m'ont toujours soutenu. Les copains de CBP d'abord (les Gillous évidemment) que j'ai eu la chance de rencontrer avant la thèse et que j'espère continuer à côtoyer longtemps encore après la thèse. Je tiens en particulier à remercier Romain (Roro pour les intimes), qui a été mon partenaire de soirées, d'abord aux Pays-Bas puis à son retour à Bordeaux pendant ma thèse. Il a toujours été présent pour discuter de sciences et faire la fête, et sa bonne humeur communicative est toujours une bouffée d'air frais. Merci aussi pour la relecture (très) poussée de mon manuscrit qui m'a permis de le rendre plus complet et précis ! Merci aussi à mes frères, Francois (aussi pour la relecture), Paul, Bertrand et mes parents qui ont toujours cru en moi et soutenu. Et comme on dit, le meilleur pour la fin : Merci à Marlène qui est à mes côtés depuis de nombreuses années, qui est un moteur pour avancer, et m'a écouté patiemment raconter mes galères de thèse, tout en m'épaulant à chaque instant. Merci infiniment d'être là !

Table des matières

Introduction **1**

1 Électroluminescence des matériaux pérovskites **3**

1.1 Historique de l'émission de lumière 3

1.1.1 Développement des sources d'émission 3

1.1.2 L'avènement de l'électronique organique 4

1.1.2.1 Découverte et intérêts 4

1.1.2.2 Applications présentes et futures 5

1.1.3 Le boom des pérovskites 8

1.1.3.1 Généralités 8

1.1.3.2 Intérêt pour l'absorption de lumière : les cellules solaires 8

1.1.3.3 Émission de lumière à base de pérovskites - PeLEDs 10

1.2 Mécanismes électroniques - Concepts 13

1.2.1 Théorie des semi-conducteurs 13

1.2.1.1 Structures de bandes d'énergies 13

1.2.1.2 Excitons 15

1.2.1.3 Notions de mobilité - conductivité électrique 17

1.2.2 Principe de fonctionnement d'une PeLED 18

1.2.3 Mécanismes de recombinaisons 19

1.2.3.1 Recombinaisons de premier ordre 19

1.2.3.2 Recombinaisons de second ordre 19

1.2.3.3 Recombinaisons de troisième ordre 19

1.2.4 Figures de mérite - Rendements 19

1.2.4.1 Photoluminescence stationnaire 20
1.2.4.2 Rendement de photoluminescence 20
1.2.4.3 Photoluminescence transitoire 20
1.2.4.4 Rendements de conversion 21
1.3 Propriétés des matériaux pérovskites hybrides 23
1.3.1 Les pérovskites 3D 23
1.3.1.1 Propriétés structurales 23
1.3.1.2 Propriétés optoélectroniques 25
1.3.2 Les pérovskites quasi-2D 28
1.3.2.1 Propriétés structurales 28
1.3.2.2 Propriétés optoélectroniques 29
1.3.3 Défis associés 32
1.4 Contrôle de la couche active pérovskite - État de l'art 35
1.4.1 Méthodes de dépôt 35
1.4.1.1 Voie liquide 35
1.4.1.2 Voie sèche 37
1.4.2 Ingénierie de solvants 38
1.4.2.1 Mélange de solvants - ajustement de composition 39
1.4.2.2 Ajout d'anti-solvant 40
1.4.3 Ajustement de stœchiométrie 43
1.4.4 Effet de la dimensionnalité 44
1.4.4.1 Pérovskites quasi-2D 46
1.4.4.2 Pérovskites 0D - Quantum Dots 46
1.5 Structure des dispositifs 48
1.5.1 Nature de l'empilement 49
1.5.2 Matériaux d'électrode 49
1.5.3 Ingénierie de couches 50
1.5.3.1 Injection des porteurs 51

1.5.3.2 Transport des porteurs 51

1.5.3.3 Blocage des porteurs 52

1.6 Conclusion du chapitre 52

2 Fabrication de dispositifs électroluminescents à base de pérovskites hybrides et caractérisations 53

2.1 Fabrication des PeLEDs 53

2.1.1 Préparation des substrats 53

2.1.2 Dépôt de la couche de transport des trous 53

2.1.3 Dépôt de la couche active 55

2.1.3.1 Pérovskite bromée 55

2.1.3.2 Autres couches actives utilisées 56

2.1.4 Dépôt de la couche de transport d'électrons 57

2.1.5 Évaporation de l'électrode supérieure 57

2.2 Analyses physico-chimiques des matériaux 57

2.2.1 Morphologie de surface des couches minces 57

2.2.2 Diffraction des rayons X 58

2.2.3 Spectrométrie photoélectronique UV - UPS 58

2.2.4 ToF-SIMS 59

2.3 Caractérisations optiques des films et électro-optiques des dispositifs 61

2.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible 61

2.3.2 Spectroscopie de photoluminescence 61

2.3.3 Spectroscopie d'électroluminescence 61

2.3.4 Caractéristiques J-V-L 62

2.4 Conclusion du chapitre 62

3 Importance de la couche active pérovskite - Optimisations 63

3.1 Choix du système : précurseurs 63

3.1.1 Pérovskite 3D $FAPbBr_3$ 63

3.1.1.1 Fabrication des couches minces 63

3.1.1.2 Intégration dans des dispositifs PeLEDs 66
3.1.2 Réduction de dimension : pérovskites quasi-2D 68
3.1.2.1 Ajout d'un cation volumineux : effet sur les dispositifs 68
3.1.2.2 Propriétés optiques 69
3.1.2.3 Ajustement anti-solvant 70
3.2 Améliorations technologiques - Collaboration avec l'Université de Kyushu 72
3.2.1 Modification du système 72
3.2.2 Changement de couche de transport 73
3.2.3 Optimisations supplémentaires de la couche active 75
3.2.4 Reproductibilité et difficultés de transposition entre laboratoires 77
3.3 Influence de la stœchiométrie 77
3.3.1 Propriétés optiques 77
3.3.2 Cristallinité des films 79
3.3.3 Implications sur les dispositifs 80
3.3.4 Faible reproductibilité des dispositifs 82
3.4 Dépôt de la couche pérovskite : importance des cinétiques de cristallisation 84
3.4.1 Impact de la couche sous-jacente 84
3.4.1.1 Morphologies 84
3.4.1.2 Propriétés optiques 86
3.4.1.3 Évolution des propriétés optiques au cours du temps 86
3.4.1.4 Corrélation avec la cristallinité 87
3.4.1.5 Discussion 90
3.4.2 La méthode d'ajout d'anti-solvant 92
3.4.2.1 Difficultés de contrôle 92
3.4.2.2 Injection automatisée de solvant 98
3.5 Conclusion du chapitre 105

4 Dopage du PEDOT:PSS par les précurseurs pérovskites 107

4.1 Présentation du PEDOT:PSS : intérêts et limites 107

4.2 Particularité de l'interface PEDOT:PSS/pérovskite : zone singulière d'émission de lumière 109

4.3 Mesure de la conductivité latérale de la bicouche PEDOT:PSS/pérovskite 111

4.3.1 Observation de l'augmentation de conductivité 111

4.3.2 Identification du matériau responsable du phénomène 113

4.3.3 Espèces responsables du dopage 116

4.3.3.1 Rôle du solvant 116

4.3.3.2 Rôle des précurseurs 118

4.3.3.3 Exposition à des vapeurs d'acide 119

4.4 Estimation de la profondeur de diffusion 121

4.5 Implications sur les dispositifs 123

4.5.1 LEDs pérovskites 123

4.5.2 Cellules solaires pérovskites 123

4.6 Extension à d'autres polymères semi-conducteurs 126

4.7 Généralisation à divers grades de PEDOT:PSS 129

4.8 Conclusion du chapitre 131

5 Les couches de transport : un levier important pour améliorer l'efficacité des PeLEDs 133

5.1 Transport des trous dans les cellules directes : challenges 133

5.1.1 Exploration de nouvelles HTLs 133

5.1.1.1 Matériaux prometteurs : PVK et TFB 133

5.1.1.2 Niveaux énergétiques 134

5.1.1.3 Faible reproductibilité des dépôts 137

5.1.2 Quenching de fluorescence à l'interface HTL/pérovskite 139

5.1.2.1 Variation de fluorescence en fonction de l'HTL 139

5.1.2.2 Photoluminescence transitoire 140

5.2 Intégration du poly-TPD pour des PeLEDs efficaces 143

5.2.1 Raisons du choix de ce matériau 143

5.2.2 Traitement préalable au dépôt de la couche active 143

5.2.3 Propriétés optiques et cristallinité 144

5.2.4 Influence sur les dispositifs 146

5.3 Conclusion du chapitre 150

Conclusions et perspectives **151**

Liste des acronymes **153**

Bibliographie **177**

Publications et communications scientifiques **177**

Table des figures

1.1 Exemples de semi-conducteurs organiques (a) Petites molécules (b) Polymères 5

1.2 Dispositifs OLEDs commercialisés : (a) Smartphone aux bords incurvés Samsung Note 8 ; (b) Téléviseur incurvé LG OLED 55in 4K ; (c) Téléphone pliable (modèle Flexpai de la société Royole) ; (d) Éclairage design à base d'OLEDs (produit par LG) 6

1.3 Applications futures des TVs OLEDs : TV enroulable en cours de commercialisation par LG (gauche) et concept de TV transparente imaginée par Samsung (droite) 6

1.4 Perspectives d'applications de l'électronique organique : Concept de tableau de bord de voiture entièrement transformé en écran grâce aux OLEDs et OFETs, imaginé par FlexEnable (gauche) et capteur grande surface grâce à la technologie OPD, développé par Isorg (droite) 7

1.5 Exemples d'application des cellules solaires organiques : un sac à main intégrant des modules OPV de la société Armor (gauche) et des cellules OPV en forme de feuille d'arbre semi-transparentes et de différentes couleurs de la société Opvius (droite) . . . 7

1.6 Extrait du graphique d'évolution du rendement de conversion de différentes technologies de cellules solaires montrant l'amélioration très rapide du photovoltaïque pérovskite, seul ou en tandem avec le silicium (entourés en pointillés). Adapté de : NREL 9

1.7 Evolution du nombre d'articles publiés sur les cellules solaires pérovskites (mots-clés : "perovskite solar cells") et les LEDs pérovskites (mots-clés : "perovskite light emitting diode") durant les 15 dernières années - Source : Scopus 10

1.8 Evolution de l'efficacité quantique externe record des PeLEDs, en fonction de la couleur d'émission et de la nature de la couche active pérovskite 11

1.9 Représentations de la théorie des bandes d'énergies. (a) Position des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) d'un matériau conducteur, semi-conducteur ou isolant ; (b) Position du niveau de Fermi en fonction du type de dopage (type n ou p), indiquant les transferts d'électrons et trous pouvant s'effectuer entre les bords de bande et le niveau de Fermi dans ces semi-conducteurs 14

1.10 Structure de bandes dans l'espace réciproque (vectoriel) d'un semi-conducteur (a) à gap direct et (b) à gap indirect 15

1.11 Illustrations des processus (a) d'absorption et (b) de photoluminescence dans un semi-conducteur 16

1.12 Illustration de la représentation d'un exciton dans un réseau cristallin selon le modèle de Wannier-Mott et de Frenkel 16

1.13 Schéma de bandes simplifié suivant différentes configurations : (a) avant contact des matériaux ; (b) en contact, sans potentiel appliqué ; (c) en contact, lorsque V>V_{bi}. L'application de cette tension minimale permet à la LED de devenir passante, et d'émettre de la lumière lorsque les conditions de recombinaisons des charges sont favorables 18

1.14 Structure cristalline des pérovskites (gauche) et compositions couramment utilisées pour les pérovskites hybrides halogénées (droite). Illustration de la phase cubique 23

1.15 Transitions de phases entre les polymorphes ABX_3 (A : vert ; B : gris ; X : violet) (a) cubique, (b) quadratique et (c) orthorhombique 24

1.16 Exemples de spectre PL de matériaux provenant de différentes technologies : OLEDs (petite molécule Alq_3), PeLED (pérovskite 3D $FAPbBr_3$) et QLED (nanoparticules de CdSe). La largeur à mi-hauteur (FWHM) est indiquée pour chaque spectre, en énergie pour prendre en compte les couleurs d'émission différentes. Les longueurs d'onde d'excitation sont de 370 nm pour l'OLED et la PeLED, et de 450 nm pour la QLED. Les largeurs à mi-hauteur en longueur d'onde sont de 25, 32 et 106 nm pour la PeLED, la QLED et l'OLED respectivement 26

1.17 Tolérance aux défauts des matériaux pérovskites. Schéma de structure électronique, sous forme de diagramme d'orbitales atomiques, de semi-conducteurs directs conventionnels (comme CdSe, GaAs, InP) (gauche) et de semi-conducteurs pérovskites $APbX_3$ (droite) 28

1.18 Schéma illustrant la formation de la pérovskite quasi-2D $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ à partir de la pérovskite 3D MAPI 29

1.19 Illustration schématique des arrangements cristallographiques en fonction de la valeur de n des pérovskites quasi-2D de formule $(A')_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, ainsi que de la structure électronique sous forme de puis quantiques qu'elles impliquent 30

1.20 Illustration énergétique (gauche) et spatiale (droite) de la cascade d'énergie ayant lieu entre phases de différents n dans les pérovskites quasi-2D 31

1.21 Stabilité de la pérovskite quasi-2D $PEA_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$. (a) Énergie de formation calculée par une méthode ab initio (b) Illustration du compromis entre rendement de conversion photovoltaïque et stabilité 32

1.22 Efficacité de conversion de puissance de cellules solaires en fonction des dispositifs fabriqués par ordre chronologique, pour des architectures planaire directe (haut), mésoporeuses (milieu) et planaire inverse (bas) enregistrées pendant 1,5-2 ans. Les lignes noires présentent les performances moyennes des lots ; les points rouges sont les cellules individuelles 34

1.23 Illustration de la méthode de spin-coating en une étape pour la fabrication de couche mince de MAPI. (a) Dissolution des précurseurs dans un solvant. (b) Dépôt d'une goutte sur le substrat. (c) Phase intermédiaire après spin-coating. (d) Phase cristallisée après recuit 36

1.24 Illustration de la méthode de spin-coating en deux étapes pour la fabrication de couche mince de MAPI. (a) Dépôt de la solution de PbI_2 pour former un film ; (b) Dépôt d'une goutte de MAI dans IPA sur la couche de PbI_2 ; (c) Phase intermédiaire après spin-coating de MAI avec un début de diffusion de MAI dans PbI_2 ; (d) Phase cristallisée après recuit 37

1.25 (a) Schéma représentant la chambre de co-évaporation sous vide, utilisant dans ce cas PbX_2 (X = I, Cl) et MAI comme précurseurs. La vitesse de dépôt et de chaque précurseur et l'épaisseur sont suivies par des microbalances à quartz (b) Image MEB en coupe d'une cellule solaire à base de pérovskite évaporée et de pérovskite déposée par spin-coating en une étape 38

1.26 (a) Illustration de la méthode d'anti-solvant pour la fabrication de films pérovskites (b) Schéma représentant les phases intermédiaires induites par ajout d'anti-solvant pour la formation de film pérovskite 41

1.27 (a) Courbe de Lamer : évolution de concentration de la solution de précurseurs en fonction du temps. Illustration schématique de la nucléation/croissance des grains (b) avec et (c) sans anti-solvant 42

1.28 Profil de la vitesse de spin-coating en fonction du temps. Photos de films pérovskites sous lumière UV obtenus avec différents temps d'ajout d'anti-solvant 42

1.29 Structures cristallographiques typiques des pérovskites 3D, 2D, 1D, et 0D (polyèdres violets : octaèdres inorganiques) ainsi que l'illustration de leur arrangement à grande échelle 45

1.30 Nanocristaux colloïdaux de $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) dont la longueur d'onde d'émission est modulable dans tout le spectre visible en ajustant la composition et la taille des nanocristaux. (a) Solutions colloïdales dans le toluène sous lampe UV (λ = 365 nm) (b) Spectre PL représentatif (λ_{exc} = 400 nm pour tous sauf $CsPbCl_3$, 350 nm). Notons que les valeurs de FWHM sont ici similaires en terme d'énergie (autour de 0,1 eV) . . 47

1.31 Architecture directe (gauche) et inverse (droite) de PeLEDs 49

1.32 Représentation schématique des niveaux d'énergie des couches d'injection, de transport et de blocage des charges de PeLEDs directes 51

2.1 Exemple de processus de fabrication d'une PeLED, présentant une vue de dessus (haut) et une vue de profil (bas) des dispositifs : (1) Utilisation d'un substrat verre/ITO ; (2) Dépôt de la couche de PEDOT:PSS par spin-coating et détourage d'une partie de la surface ; (3) Dépôt de la couche de pérovskite par spin-coating et détourage d'une partie de la surface ; (4) Dépôt de TPBi et LiF par évaporation thermique, suivi d'un "grattage" réalisé jusqu'à l'ITO ; (5) Dépôt de l'électrode d'Al par évaporation thermique à travers un masque d'électrode, définissant 4 surfaces actives de PeLEDs de 10,5 mm^2 chacune ; (6) Géométrie d'une PeLED allumée lorsqu'un potentiel est appliqué à ses bornes (en réalité, l'émission se produit du côté du verre, l'aluminium étant une électrode réfléchissante) 54

2.2 Représentation schématique du fonctionnement de la diffraction des rayons X : (a) Schéma simplifié de l'équipement ; (b) Schéma représentant les plans cristallographiques et indiquant les angles utilisés dans la loi de Bragg 59

2.3 (a) Représentation schématique d'un équipement d'analyse ToF-SIMS ; (b) Illustration de l'utilisation simultanée du faisceau d'ions primaires et d'un canon de pulvérisation pour réaliser des profils en profondeur d'un échantillon, montrant l'alternance entre les cycles de pulvérisation et d'analyse. Adapté d'une présentation de J.P. Barnes 60

3.1 Profil de surface obtenu par AFM d'un film de pérovskite $FAPbBr_3$ déposé par spin-coating sur un substrat de verre à différentes vitesses de rotation, (a) sans anti-solvant et (b) avec ajout d'anti-solvant 64

3.2 (a) Profil de surface AFM d'1 μm de côté d'un film de pérovskite $FAPbBr_3$ déposé par spin-coating sur un substrat de verre à 2 000 tr.min^{-1} avec ajout d'anti-solvant. (b) Images de microscope électronique à balayage (MEB) de films $MAPbBr_3$ sans (haut) et avec (bas) anti-solvant, tiré de la littérature 65

3.3 Spectres d'absorption UV-visible et de photoluminescence d'un film de $FAPbBr_3$ déposé par spin-coating à 2 000 tr.min^{-1} avec ajout d'anti-solvant. Coin inférieur gauche : photographie d'un film de $FAPbBr_3$ déposé sur un substrat ITO/PEDOT:PSS 65

3.4 Caractéristiques J-V-L de PeLEDs utilisant une couche active de $FAPbBr_3$ de différentes concentrations. Photographie : prise de vue d'un dispositif PeLED à la concentration de 1,4 mol.L^{-1} du côté de l'électrode d'aluminium, exacerbant l'apparition de spirales sur les films de pérovskite épais 67

3.5 Présentation du Super Yellow et de ses performances : (a) Structure chimique ; (b) Caractéristique J-V-L d'un dispositif à base de Super Yellow en utilisant la structure ITO/PEDOT:PSS/Super Yellow/TPBi/LiF/Al. En haut à gauche est présentée une photographie d'une cellule en fonctionnement ; (c) Spectre d'électroluminescence . . . 68

3.6 (a) Structure chimique du phényléthylammonium (PEA) ; (b) Caractéristiques J-V-L de dispositifs PeLEDs ayant des couches actives de pérovskite 3D ($FAPbBr_3$) et quasi-2D (PEAFAPB, $n_r = 3$). Photographie : émission de lumière d'une cellule d'un dispositif à base de PEAFAPB en fonctionnement ; (c) Spectre d'électroluminescence d'un dispositif à base de PEAFAPB 69

3.7 (a) Photographie de films de $FAPbBr_3$ et de PEAFAPB sous lumière ambiante (haut) et lumière UV (bas) ; (b) Spectres d'absorption UV-visible et de photoluminescence de films de $FAPbBr_3$ et de PEAFAPB 70

3.8 Performances de dispositifs utilisant une couche active de PEAFAPB avec différents temps d'ajout d'anti-solvant : (a) Caractéristiques J-V-L ; (b) Efficacité en courant en fonction de la densité de courant 71

3.9 Images de surface réalisées par AFM de films pérovskites quasi-2D (sur un substrat de verre recouvert de PEDOT:PSS) déposés à partir de solutions de précurseurs préparées dans des solvants différents, (a) le DMSO et (b) le DMF, présentant des morphologies différentes 73

3.10 (a) Structure chimique du poly(N-vinylcarbazole) (PVK). (b) Caractéristique J-V-L de dispositifs PeLEDs contenant différentes couches de transport de trous : PEDOT:PSS seul, PEDOT:PSS/PVK ou PVK seul 74

3.11 Performances de dispositifs PeLEDs avec différents ratios des précurseurs de la pérovskite PEAFAPB (PEABr:FABr:$PbBr_2$) : (a) Caractéristique J-V-L ; (b) Efficacité en courant en fonction de la densité de courant 76

3.12 Efficacité quantique externe de dispositifs PeLEDs avec un ratio des précurseurs de la pérovskite de 2:7,7:8 en fonction du temps de recuit de la couche. Une photographie d'un dispositif PeLED en fonctionnement avec un recuit optimal de la couche active de 60 s est insérée dans le graphe 76

3.13 Propriétés optiques de films pérovskites de type $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$, la valeur de n_r variant de 1 à l'infini (pérovskite 3D) : (a) Spectre d'absorption UV-visible ; (b) Spectre de photoluminescence 78

3.14 Spectre d'absorption UV-visible et de PL du système $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ en fonction de la stœchiométrie obtenus par d'autres groupes de recherche, et soulignant la position des caractéristiques excitoniques des films de faible dimension. Les barres verticales en pointillés rouge et verte représentent la phase n = 1 et n = 2, respectivement. Adapté de la littérature 79

3.15 Variation du pic principal de photoluminescence en fonction du ratio molaire de FABr (correspondant à n_r-1, sauf pour 2:7,7:8), en particulier son intensité et sa longueur d'onde. Le ratio molaire infini de FABr correspond à la pérovskite 3D $FAPbBr_3$. L'intensité du pic PL est normalisée par l'épaisseur du film (autour de 80 nm pour tous les ratios, sauf pour $n_r = 1$ ayant une épaisseur moyenne de 160 nm) 80

3.16 Figures de diffraction des rayons X de films pérovskites de $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ en fonction de la stœchiométrie, déposés sur un substrat de verre/PEDOT:PSS et mesurés après 11 jours d'exposition à l'air ambiant 81

3.17 Performances de dispositifs PeLEDs pérovskites en faisant varier la valeur de n_r dans la structure $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$, représentant un seul lot d'expérience. (a) Caractéristiques J-V-L ; (b) Efficacité en courant en fonction de la densité de courant . 82

3.18 Spectres d'électroluminescence normalisés de dispositifs PeLEDs en fonction de la stœchiométrie de la couche active pérovskite 83

3.19 Valeurs moyennes d'efficacités en courant de dispositifs PeLEDs en fonction de la stœchiométrie des pérovskites quasi-2D, obtenues sur plusieurs lots d'expériences. Les moyennes sont calculées en sélectionnant l'efficacité maximum sur chaque dispositif, et en faisant la moyenne sur chaque dispositif d'un substrat (4 dispositifs par substrat), sur plusieurs substrats 83

3.20 Morphologies de surface obtenues par AFM de films pérovskites quasi-2D (stœchiométrie 2:7,7:8, anti-solvant 10 s) en fonction du matériau sur lequel ils sont déposés : (a) et (c) Substrat de verre ; (b) et (d) Substrat verre/PEDOT:PSS. Les images (c) et (d) sont des zooms des images (a) et (b), respectivement. Les valeurs de rugosité RMS sont indiquées sur les images (a) et (b) 85

3.21 Spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) de photoluminescence de films pérovskites quasi-2D (ratio 2:7,7:8) en fonction des couches sous-jacentes (verre ou verre/PEDOT:PSS), mesurés directement après fabrication (traits pleins) et après 2 semaines d'exposition à l'air ambiant du laboratoire (traits discontinus) 86

3.22 Évolution des spectres PL ((a) et (b)) et d'absorption UV-visible ((c) et (d)) de films pérovskites quasi-2D au cours d'une exposition à l'humidité ambiante pendant plus de 3 000 h, en fonction des couches sous-jacentes : verre seul ((a) et (c)), ou verre/PEDOT:PSS ((b) et (d)) 88

3.23 (a) Évolution normalisée du pic de PL à 440 nm de films pérovskites quasi-2D exposés à l'humidité ambiante, en fonction des couches sous-jacentes. (b) Évolution du pic de PL principal de films pérovskites quasi-2D exposés à l'humidité ambiante, en fonction des couches sous-jacentes. Les intensités ont été normalisées par rapport à la valeur initiale d'intensité PL sur verre 88

3.24 Suivi du spectre de DRX de films pérovskites quasi-2D (ratio 2:7,7:8) dans le temps lors de leur exposition à l'atmosphère ambiante, en fonction des couches sous-jacentes à la pérovskite utilisées : verre seul (gauche) ou verre/PEDOT:PSS 90

3.25 (a) Suivi de l'intensité PL des phases $(OA)_2(MA)Pb_2I_7$ (n = 2) et $(OA)_2PbI_4$ (n = 1) en fonction de changements d'atmosphères successifs entre l'azote N_2 inerte et un mélange N_2/éthanol. (b-d) Évolution des spectres PL en fonction des cycles avec et sans éthanol. (e) Illustration schématique du mécanisme proposé de dissolution-recristallisation pour expliquer la variation des phases en présence 91

3.26 Effet de la variation du temps d'ajout d'anti-solvant sur les propriétés optiques des films, et comparaison à un dépôt sans anti-solvant : (a) Photographies de films pérovskites sur verre sous lumière UV ; (b) Spectres de photoluminescence correspondants. Dans le coin supérieur gauche est inséré un graphe présentant l'évolution du pic de PL en fonction du temps d'ajout, dont la moyenne est effectuée sur plusieurs lots d'expérience différents ; (c) Spectres d'absorption UV-visible de ces mêmes films 93

3.27 Morphologies microscopiques, mesurées par AFM, de films de pérovskite déposés sur un substrat de verre recouvert de PEDOT:PSS, pour différents temps d'ajout d'anti-solvant, et comparaison avec la morphologie d'un film sans anti-solvant. Dans le coin supérieur gauche de chaque image est indiqué la rugosité RMS des films 95

3.28 Morphologies de surface AFM de films pérovskites avec différents temps d'ajout d'anti-solvant, sur une surface de 1 μm^2 permettant d'observer les grains du film : (a) 10 s ; (b) 11 s 95

3.29 (a) Photographies sous microscope optique de films pérovskites sur PEDOT:PSS avec un temps d'ajout à 9 et 10 s, pour différents grossissements (x 10 et x 50), soulignant les différences d'homogénéité des films ; (b) Images AFM du film de pérovskite avec ajout à 9 s, révélant plusieurs zones, plus ou moins cristallisées et avec des quantités de trous variables 96

3.30 Corrélation entre la diminution de l'intensité de PL de films pérovskites et l'augmentation de leur taille de grains moyenne, lorsque le temps d'ajout d'anti-solvant augmente entre 10 et 12 s ainsi que sans ajout d'anti-solvant. L'axe indiquant la taille des grains est inversé pour souligner cette corrélation 96

3.31 Performances de PeLEDs représentatives en fonction du temps d'ajout d'anti-solvant, entre 9 et 12 s : (a) Caractéristiques J-V-L ; (b) Efficacités en courant en fonction de la densité de courant 97

3.32 Schémas de conception de l'équipement d'injection d'anti-solvant : (a) vue de dessus ; (b) vue d'ensemble ; (c) vue de côté 98

3.33 (a) Rendu final du schéma de conception de l'équipement d'injection automatisée, avec son bras permettant d'installer deux seringues d'injection. (b) Photographie de l'équipement en position de fonctionnement à côté de l'équipement de spin-coating, équipé d'une seringue placée au-dessus du substrat 99

3.34 Photographies des deux équipements de spin-coating utilisés ici : (a) Equipement Ossila, équipé d'un capot au dessus de l'emplacement de l'échantillon ; (b) Equipement SCS, utilisé avec l'équipement d'injection automatisée de solvants, ne possédant pas de capot 100

3.35 Effet d'une modification du temps d'ajout d'anti-solvant entre 11 et 13 s du début du spin-coating, effectué à l'aide de l'équipement d'injection d'anti-solvant : (a) Photographie des films sous lumière UV ; (b) Spectres de PL correspondant. Dans le coin supérieur gauche est présenté un tracé de l'intensité du pic de PL, normalisée par rapport à la première valeur, en fonction du temps d'ajout de toluène avec un pas de mesure de 0,2 s 100

3.36 Efficacités en courant maximales de dispositifs PeLEDs en fonction du temps d'ajout d'anti-solvant sur la couche de pérovskite, pour 2 lots d'expériences différents. Au-dessus du graphe sont indiqués les raisons de baisse des performances, entre homogénéité et intensité de fluorescence 102

3.37 Évolution des spectres d'absorption UV-visible ((a) et (b)) et de photoluminescence ((c) et (d)) de films pérovskites déposés successivement, avec 2 équipements de spin-coating : (a) et (c) Équipement Ossila, avec capot ; (b) et (d) Équipement SCS, sans capot. Le temps d'ajout d'anti-solvant a été fixé pour tous les dépôts au temps optimal pour chaque équipement (11 s pour l'équipement avec capot, 12 s pour celui sans capot) 103

3.38 Evolution de l'intensité du pic de photoluminescence des films au cours des dépôts en fonction du spin-coater utilisé 103

3.39 Intensité du pic de PL de films pérovskites en fonction du temps d'ajout de l'anti-solvant, avant et après saturation en DMF de la BAG, pour deux lots d'expériences différents (avec le spin-coater SCS et l'équipement d'ajout d'anti-solvant) 104

4.1 Schéma moléculaire du PEDOT:PSS 108

4.2 Comparaison du comportement d'une PeLED avec et sans détourage du PEDOT:PSS. (a) Empilement sans détourage (b) Empilement indiquant la zone détourée (c) Caractéristiques J-V-L résultantes 110

4.3 Observation d'une zone d'émission singulière causée par l'interface PEDOT:PSS/pérovskite. Schémas des empilements réalisés (haut) et photographies des dispositifs correspondants en fonctionnement (bas) : (a) PEDOT:PSS non détouré/pérovskite ; (b) PEDOT:PSS détouré/pérovskite ; (c) PEDOT:PSS non détouré/Super Yellow. Les traits pointillés rouge indiquent le bord du motif de l'électrode d'ITO, et l'émission inattendue dans le cas (a) 111

4.4 Illustration de la structure utilisée pour la mesure de conductivité latérale, sans (gauche) et avec (droite) pérovskite : les figures du haut représentent une vue de dessus du dispositif (à droite, une photographie sous lumière UV), celles du bas représentent une vue en coupe. Les zones en pointillés blancs représentent les 3 zones de mesure de conductivité 112

4.5 Représentation schématique d'un matériau ayant un contact électrique à chaque extrémité, indiquant la géométrie de la mesure 112

4.6 (a) Courbes courant-tension typiques mesurées sur PEDOT:PSS et sur la bicouche PEDOT:PSS/quasi-2D. (b) Valeurs de conductance mesurées sur PEDOT:PSS et les bicouches PEDOT:PSS/pérovskite 113

4.7 Représentation graphique sous forme de barres des valeurs de conductance du Tableau 4.1 114

4.8 (a) Variation de l'épaisseur de pérovskite quasi-2D en fonction de sa concentration dans le DMF. (b) Variation de l'épaisseur de PEDOT:PSS en fonction de la vitesse de rotation du spin-coating 115

4.9 (a) Variation de conductance en fonction de l'épaisseur de quasi-2D, montrant peu d'effet de l'épaisseur de pérovskite sur la couche de PEDOT:PSS dans la gamme 80-500 nm. (b) Effet de l'épaisseur de PEDOT:PSS sur les valeurs de conductance, montrant une dépendance linéaire entre 50 et 150 nm. (c) Valeurs de conductivité du PEDOT:PSS avec et sans pérovskite quasi-2D pour des épaisseurs variées de PEDOT:PSS 116

4.10 Effet de l'exposition aux solvants DMF et DMSO sur la conductivité du PEDOT:PSS et comparaison avec l'effet de dopage causé par la pérovskite quasi-2D 117

4.11 Valeurs de conductivité du PEDOT:PSS seul et avec différents traitements avec des précurseurs pérovskites quasi-2D et MAPI 118

4.12 Effet de la nature de l'anion sur l'augmentation de conductivité de films de PEDOT:PSS par les précurseurs de méthylammonium halogénés 119

4.13 Evolution de la conductivité de films minces (50 nm) de PEDOT:PSS en fonction de la durée d'exposition à une atmosphère saturée de vapeurs d'acide HBr et HCl 120

4.14 Profils de compositions en profondeur, mesurés par ToF-SIMS, de bicouches PEDOT:PSS/quasi-2D avec différentes épaisseurs de polymère. Les fonds colorés (vert, bleu et gris pour la pérovskite quasi-2D, le PEDOT:PSS et le verre, respectivement) ne délimitent pas exactement l'interface entre les matériaux mais sont une approximation pour mieux comprendre les profils. La diffusion d'espèces dans le PEDOT:PSS est observée en suivant les ions Br^- et Br_2^-. Il faut noter que pour la couche de PEDOT:PSS de 50 nm, le signal de Br^- est saturé dans la couche de quasi-2D (absence d'atténuation sur ce profil) 122

4.15 Effets de l'ajout d'une couche fine (1 nm) d'alumine à l'interface entre le PEDOT:PSS et la pérovskite quasi-2D dans une PeLED : a) Structure du dispositif indiquant l'ajout d'Al_2O_3, et photos de PeLEDs en fonctionnement avec et sans cette couche ; b) caractéristique courant-tension d'une PeLED avec et sans alumine ; c) Analyse élémentaire par ToF-SIMS en profondeur autour de l'interface entre l'HTL et la couche active, mettant en lumière l'effet d'ajout de la couche d'alumine sur la diffusion des espèces dans le PEDOT:PSS 124

4.16 Courbes IV typiques de cellules solaires à base de MAPI mesurées sous illumination AM1.5 avec et sans utilisation de masque de mesure, utilisant (a) le PEDOT:PSS et (b) le PTAA comme couche d'extraction des trous. La structure des dispositifs est indiquée dans le coin supérieur gauche des graphes 125

4.17 Structures chimiques des polymères semi-conducteurs PTAA et poly-TPD 126

4.18 Augmentation de conductivité de matériaux polymères de transport de charges variés (poly-TPD et PTAA, comparés avec PEDOT:PSS), lors d'une exposition à des vapeurs de HBr. Les temps d'exposition sont de 3 h pour PTAA et PEDOT:PSS et 7 h pour poly-TPD, soulignant la cinétique de dopage par HBr plus lente avec ce dernier matériau pour obtenir une augmentation de conductivité similaire 127

4.19 Valeurs de courant dans le noir de cellules solaires pérovskite avec PEDOT:PSS et PTAA comme couches d'extraction de charges 128

4.20 Spectres UPS indiquant la structure électronique du PEDOT:PSS et du poly-TPD (sur un substrat d'ITO) avant et après exposition à des vapeurs de HBr pour une durée de 3 h, avec un zoom sur la région SECO (gauche) et la région du bord de bande de valence, ou HOMO (droite) 129

4.21 Valeurs de conductivité de différents grades de PEDOT:PSS avec et sans pérovskite quasi-2D déposée dessus. Les épaisseurs de couches du PEDOT:PSS VPAI 4083, PH et PH 1000 et de la pérovskite sont de 50, 50, 80 et 80 nm, respectivement 131

5.1 Structures chimiques des polymères semi-conducteurs PVK et TFB 134

5.2 Graphes représentatifs des performances de PeLEDs (couche active PEAFAPB, ratio 2:7,7:8) en fonction de l'HTL ou du couple d'HTLs utilisé : (a) Caractéristiques J-V-L ; (b) Efficacités en courant 135

5.3 Spectres UPS indiquant la structure électronique des différentes HTLs utilisées et de la pérovskite, avec un zoom sur la région SECO (gauche) et la région du bord de bande de valence, ou HOMO(droite). Tous les films sont déposés sur un substrat verre/ITO . 136

5.4 Représentation schématique des niveaux d'énergie des différents matériaux utilisés dans les PeLEDs fabriquées et présentées dans ce manuscrit. Les valeurs indiquées en noir sont tirées de la littérature (voir Tableau 5.1) ; celles en rouge sont les valeurs mesurées par UPS. Notons que pour le poly-TPD nous avons pris la valeur HOMO la plus profonde des deux mesures 137

5.5 Efficacités en courant de PeLEDs quasi-2D obtenues lors de différents lots d'expériences, en utilisant différentes HTLs ou couples de HTLs. La photographie insérée dans le graphe représente 2 films de pérovskite sous lumière UV, déposés dans les mêmes conditions sur une couche de PVK à quelques minutes d'intervalle, soulignant les problèmes de reproductibilité sur cette HTL 138

5.6 Angles de contact de l'eau sur les polymères PVK et TFB. Les angles calculés à partir des photographies sont indiqués dans le coin supérieur gauche de chaque image 138

5.7 Spectres de photoluminescence de films pérovskites quasi-2D en fonction de la couche sous-jacente et photographies des films correspondants sous lumière UV, soulignant le phénomène de quenching de fluorescence sur PEDOT:PSS 139

5.8 Intensité du pic de PL de films pérovskites quasi-2D en fonction de leur épaisseur, déposés sur verre ou sur PEDOT:PSS. L'épaisseur de PEDOT:PSS est de 50 nm . . . 140

5.9 (a) Spectres PL de films pérovskites quasi-2D en fonction du substrat et des HTLs sous-jacentes, et photographies correspondantes sous lumière UV. (b) Décroissances normalisées de photoluminescence des films pérovskites correspondants (densité d'excitation : 15 μJ.cm^{-2}) 141

5.10 Déclin de fluorescence d'un film de pérovskite quasi-2D représentatif (substrat : verre/PEDOT:PSS) pour une densité d'excitation de 400 μJ.cm^{-2}, et modélisation obtenue en utilisant un modèle EEA 142

5.11 Déclins de fluorescence d'un film de pérovskite quasi-2D sur un substrat de verre/PEDOT:PSS, pour des gammes (a) faibles et (b) élevées de densités d'excitation du matériau 142

5.12 Angles de contact de l'eau sur le poly-TPD, en fonction de la durée de traitement à l'UV-ozone (UVO). Les angles calculés à partir des photographies sont indiqués dans le coin supérieur gauche de chaque image 144

5.13 Propriétés optiques de films de pérovskite quasi-2D en fonction des matériaux utilisés comme HTLs sous la couche de pérovskite : (a) Photographies des films sous lumière UV ; (b) Spectres d'absorption UV-visible et de PL 145

5.14 Morphologies de surface AFM de films pérovskites quasi-2D déposés sur du PEDOT:PSS ou une bicouche PEDOT:PSS/poly-TPD 145

5.15 Figure de diffraction obtenue par DRX d'un film de pérovskite quasi-2D déposé sur une HTL de poly-TPD, sur laquelle une partie des pics ont été indexés à des phases quasi-2D et 3D. Il faut noter que ce spectre a été obtenu sur un équipement différent des spectres précédents, sur lequel il n'a pas été possible de sonder l'échantillon à partir de 3° comme auparavant 145

5.16 Performances de dispositifs PeLEDs à base de quasi-2D PEAFAPB, en fonction des matériaux utilisés pour le transport des trous : (a) Caractéristique J-V-L ; (b) Efficacité en courant en fonction de la densité de courant ; (c) Photographies des dispositifs en fonctionnement et empilement correspondant, la seule différence étant les matériaux utilisés pour le transport des trous 147

5.17 Spectres d'électroluminescence normalisés de dispositifs PeLEDs à base de pérovskite quasi-2D, en fonction des matériaux composant l'HTL 148

5.18 Valeurs moyennes d'efficacité en courant de dispositifs PeLEDs utilisant le poly-TPD comme HTL, en fonction de l'épaisseur de polymère et sur 2 lots d'expérience différents. La variation d'épaisseur a été obtenue en faisant varier la vitesse de rotation du substrat (lot #1) ou la concentration de la solution de poly-TPD (lot #2) 149

Introduction

Depuis 2009, les pérovskites hybrides halogénées ont connu un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique, suite à des travaux prometteurs les utilisant pour l'absorption de lumière dans des cellules solaires. En seulement quelques années, ces matériaux semi-conducteurs se sont révélés être des sérieux concurrents aux technologies bien plus établies pour la conversion de lumière en électricité, telles que les cellules solaires en silicium, qui composent l'immense majorité des panneaux solaires installés dans le monde. À tel point qu'en 2019, il a été montré qu'en réalisant des cellules tandem combinant un matériau silicium et un matériau pérovskite, il est possible de dépasser l'efficacité du silicium seul, jusqu'à une valeur d'efficacité de conversion énergétique de 29,5 %. Les recherches sur ces matériaux se sont alors intensifiées, ce qui a permis à cette technologie de se développer à une vitesse considérable. L'intérêt des matériaux pérovskites pour les cellules solaires, et plus généralement pour l'optoélectronique, provient de l'inhabituelle combinaison de propriétés telles que la possibilité de dépôt par voie liquide, un bandgap facilement ajustable, un coefficient d'absorption élevé, une capacité de transport de charges équilibré et des mobilités élevées. Outre le photovoltaïque, des applications dans les photodétecteurs, les lasers et les diodes électroluminescentes ont aussi été explorées et ont montré des résultats encourageants.

Dans le même temps, une autre classe de matériaux a été développée largement à partir des années 90 : les semi-conducteurs organiques. Ces matériaux, composés principalement d'atomes de carbone, azote et oxygène, ont la propriété principale d'être relativement mous, en comparaison des matériaux inorganiques (chimie minérale) utilisés actuellement dans l'industrie des semi-conducteurs qui sont plutôt durs et cassants. Ainsi, les semi-conducteurs organiques peuvent notamment se mettre en solution et être utilisés sous forme d'encres imprimables, et il est possible de les déposer sur des substrats souples, ce qui ouvre la voie à un domaine en pleine expansion actuellement : l'électronique flexible. L'utilisation de substrats plastiques permet en effet d'imaginer de nombreuses possibilités d'application, comme des capteurs ou écrans intégrés dans les vêtements ou toute autre surface, facilitant le développement de l'internet des objets (*Internet of Things*, IoT). Notamment, l'électronique flexible s'est faite une place dans le domaine du photovoltaïque, avec des panneaux solaires intégrant des semi-conducteurs organiques dont le substrat est en plastique. Ces panneaux présentent des efficacités et stabilités (pour l'instant) inférieures aux cellules solaires en silicium, mais permettent d'agrandir les champs d'application des panneaux solaires, avec des intégrations sur des objets, des façades de bâtiments ou des surfaces en intérieur, et cela à un prix réduit.

Surtout, la meilleure ambassadrice de l'électronique flexible de nos jours est la diode électroluminescente organique (plus communément appelée OLED, pour *Organic Light-Emitting Diode*), équipant maintenant une large part des écrans de smartphones (rendant possible les bords incurvés par exemple), et faisant concurrence aux TV LCD avec des TV OLEDs incurvées et ultra-fines. Les OLEDs ont connu un fort engouement grâce à la simplification de l'architecture avec un contrôle de l'émission de lumière à l'échelle du pixel, supprimant le besoin de recours aux cristaux liquides et permettant de meilleures expériences de visualisation. Néanmoins, en plus du prix toujours élevé des téléviseurs dû à des équipements de fabrication pas encore rentabilisés, les OLEDs souffrent d'efficacités de conversion des charges en lumière et de stabilité inférieures aux technologies de diodes

électroluminescentes inorganiques (LEDs), notamment pour les applications dans l'éclairage.

Dans ce contexte, il apparaît important de poursuivre la recherche de matériaux émetteurs de lumière pour obtenir des écrans plus efficaces, plus stables et moins chers, ceci pour répondre à la demande croissante en écrans imposée par les nouvelles technologies. Ainsi, en 2014 des chercheurs ont démontré qu'outre leurs propriétés remarquables en tant qu'absorbeurs de lumière, les semi-conducteurs pérovskites offraient également des performances encourageantes comme émetteurs de lumière. Ces LEDs pérovskites (ou PeLEDs) ont suivi la même courbe de progression que les cellules solaires pérovskites, avec des efficacités quantiques externes (EQE) passant de moins de 1 % à plus de 20 % en seulement 5 ans, se rapprochant fortement des valeurs d'efficacité des OLEDs à l'état de l'art. Parmi les avantages des semi-conducteurs pérovskites dans le cadre de l'émission de lumière, on peut citer une couleur facilement ajustable, une très bonne pureté de couleur, et des rendements internes élevés. De manière plus générale, on peut dire que les matériaux pérovskites possèdent à la fois les avantages des matériaux organiques et ceux des matériaux inorganiques : la possibilité de fabrication par voie liquide et des coûts de production réduits des premiers, et les propriétés de transport de charges aisé des seconds, permettant des efficacités de conversion élevées. Enfin, la grande diversité des systèmes possibles, en faisant varier le type d'atomes/molécules présents dans la structure, rend cette technologie très intéressante pour la recherche. Récemment il a été observé qu'en modifiant le type et la taille des molécules utilisées, il était possible de faire varier la dimensionnalité du matériau : l'insertion dans la structure 3D d'une certaine quantité d'ions plus volumineux donne lieu à la réduction de dimension du matériau vers des structures 2D ou quasi-2D, c'est-à-dire une séparation de la structure en feuillets cristallins, le nombre de feuillets étant variable. L'utilisation de ces pérovskites quasi-2D a ainsi permis d'améliorer considérablement les performances des PeLEDs, grâce au confinement des porteurs de charge augmentant les probabilités de recombinaisons radiatives comparé aux structures 3D.

Dans ce travail de thèse, intitulé **Diodes électroluminescentes à base de pérovskites hybrides quasi-2D**, nous nous attachons à répondre à la question : *Les semi-conducteurs pérovskites ont-ils un futur pour l'émission de lumière ?* Pour cela, un travail tant au niveau des matériaux que des dispositifs et des interactions aux interfaces est effectué, de manière à identifier les points cruciaux à prendre en compte pour réaliser des PeLEDs efficaces. Les travaux sont réalisés dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) à Bordeaux et le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA-Leti) de Grenoble. Les expériences ont été menées principalement au sein du groupe Organique de l'IMS. Le manuscrit est composé de 5 chapitres présentant :

- Un historique de l'électronique organique et des matériaux pérovskites, la présentation des concepts physiques régissant ces matériaux ainsi qu'un rapide état de l'art des méthodes d'optimisation des couches minces pérovskites ;
- Les méthodes de fabrication et caractérisation des matériaux et dispositifs PeLEDs utilisées dans le cadre de cette thèse ;
- L'optimisation de la couche active pérovskite en identifiant les paramètres les plus pertinents pouvant changer radicalement la morphologie et les performances ;
- Une étude des interactions en jeu entre la pérovskite et une couche de transport de charges polymère en particulier, le PEDOT:PSS, menant à la mise en lumière d'un dopage induisant une augmentation de la conductivité électrique du polymère par la diffusion d'espèces constituant la pérovskite ; les implications sur les dispositifs optoélectroniques sont également abordées ;
- Un travail sur les couches de transport, notamment pour le transport de trous et les difficultés associées, et l'identification d'un matériau prometteur pour des PeLEDs efficaces.

Chapitre 1

Électroluminescence des matériaux pérovskites

1.1 Historique de l'émission de lumière

1.1.1 Développement des sources d'émission

Un des enjeux majeurs de notre époque est l'accès aux ressources énergétiques. En effet, alors que la vaste majorité des ressources sont extraites de sources non-renouvelables, la consommation énergétique dans le monde a augmenté de plus de 130 % entre 1973 et 2018[1], dû non seulement à l'augmentation de la population mondiale, mais aussi à l'amélioration du niveau de vie des pays en développement, et aux nouveaux usages de consommation avec l'arrivée des technologies modernes. De plus, la part de l'électricité dans la consommation finale d'énergie dans le monde ne cesse d'augmenter et devrait passer de 19 % en 2018 à 24 % en 2040. Il est donc urgent de réfléchir à une certaine sobriété énergétique et à améliorer l'efficacité de nos moyens de production. Une solution proposée par l'UNEP (United Nations Environment Programme) est de recourir massivement aux nouvelles technologies de l'éclairage, plus efficaces que les lampes à incandescence, qui permettraient de réduire les émissions de CO_2 de 390 millions de tonnes par an[2], ce qui correspond aux émissions d'un pays comme l'Australie durant l'année 2017[1].

Le besoin de recourir aux nouvelles technologies de l'éclairage provient de la faible efficacité énergétique des sources de lumière traditionnellement utilisées dans le monde. Deux méthodes sont possibles pour l'émission de lumière : l'incandescence et la luminescence. L'incandescence correspond au rayonnement du corps noir, c'est-à-dire l'émission de lumière par effet Joule due à la montée à des hautes températures d'un matériau : on utilise pour cela généralement le tungstène, le métal ayant le plus haut point de fusion (3 422°C). La luminescence résulte de l'interaction entre particules électriquement chargées, et elle peut être produite par excitation électrique, chimique, mécanique ou lumineuse.

Ce sont les inventions de la première lampe à arc par Davy et Faraday en 1809 (luminescence) et l'ampoule à incandescence brevetée par Edison en 1879, ainsi que l'introduction du réseau de distribution électrique qui ont ouvert la voie à la production en masse des sources de lumière[3]. Bien que la première fût plus lumineuse et efficace, c'est bien l'ampoule à incandescence qui domina le marché

1. International Energy Agency IEA. *Key world energy statistics*. Rapp. tech. International Energy Agency IEA, 2019.
2. *Accelerating the Global Adoption of Energy-efficient lighting - U4E Policy Guide Series*. Rapp. tech. United Nations Environment Programme, 2017.
3. G. Zissis et al. *J. Phys. D : Appl. Phys.* , 2009.

de l'éclairage pendant de nombreuses années au 20ième siècle, domination attribuée à la personnalité visionnaire d'Edison qui développa la production et la distribution de l'électricité à l'utilisateur final. Cependant leur efficacité lumineuse a peu augmenté au fil des ans, restant autour de 13 lumens par Watt ($lm.W^{-1}$). De nombreuses technologies ont été développées par la suite, comme les lampes à fluorescence et les lampes à mercure[4] ; mais le faible coût de fabrication et la simplicité d'utilisation des lampes à incandescence ont permis à cette technologie de rester longtemps la norme pour l'éclairage domestique.

La révolution qui suivit dans le domaine de l'émission de lumière est l'apparition des sources de lumière à semi-conducteurs, plus connues sous le nom de diodes électroluminescentes (LEDs pour *Light-Emitting Diodes*). Aujourd'hui le terme de LEDs inorganiques est également utilisé, par opposition aux LEDs organiques, abordées plus tard. La première LED émettant dans le spectre visible fut fabriquée en 1962 par N. Holonyak et S.F. Bevaqua de General Electric[5]. Cette LED à base de GaAsP émettait une couleur rouge et avait un rendement de l'ordre de 0,1 $lm.W^{-1}$. Dans les années 70, des LEDs de couleurs variées apparaissent sur le marché, mais il faudra attendre 1993 et l'arrivée de la LED bleue à base de GaN pour pouvoir obtenir le spectre de la lumière blanche[6]. Actuellement, le meilleur rendement pour une LED blanche[7] dépasse les 300 $lm.W^{-1}$. Les avantages des LEDs par rapport aux technologies antérieures sont multiples : pas d'utilisation de gaz toxiques ou de filaments fragiles pour la source de lumière, une efficacité bien meilleure, une durée de vie impressionnante (environ 100 000 heures, contre 1 000 à 2 000 heures pour une ampoule à incandescence), entre autres. Ainsi, la LED remplace peu à peu les autres technologies d'éclairage résidentiel, passant d'une part de marché de 5 % en 2013 à 40 % en 2018[8] ; ceci aidé par la baisse des prix de vente et les campagnes gouvernementales visant à réduire la consommation énergétique des bâtiments en remplaçant l'éclairage par des ampoules "basse consommation", qui étaient jusqu'il y a peu de temps des ampoules fluo-compactes, mais sont aujourd'hui majoritairement des LEDs.

1.1.2 L'avènement de l'électronique organique

1.1.2.1 Découverte et intérêts

En parallèle des premières LEDs, les années 60 ont aussi vu naître les premières recherches sur les semi-conducteurs organiques électroluminescents, avec les travaux de Pope *et al.*[9], utilisant des couches épaisses (de 10 µm à 10 mm) de cristaux de molécules aromatiques conjuguées (anthracène) émettant de la lumière sous très forte tension (100 V). Mais le vrai tournant se produira en 1977 lorsque Heeger, MacDiarmid et Shirakawa observent qu'en oxydant un film de polyacétylène avec de l'iode, le matériau présente des propriétés de conduction semblables aux métaux[10] : c'est le début de l'électronique organique.

La grande nouveauté de l'électronique organique est la possibilité de rendre conducteurs des matériaux qui, traditionnellement, sont réputés pour être des isolants électriques (tel que le plastique), et avoir donc des capacités de conduction s'approchant de celles des métaux. Ceci est possible en utilisant des molécules conjuguées, c'est-à-dire dont la chaîne principale comporte alternativement des liaisons simples et multiples (des exemples sont présentés en Figure 1.1) ; en dopant ces matériaux, soit par oxydation pour enlever des électrons, soit par réduction pour en ajouter, un manque d'électrons

4. M.F. Gendre. *Two centuries of electric light source innovations.* Rapp. tech. Eindhoven University of Technology, 2003.
5. Nick Holonyak et al. *Applied Physics Letters.* P. 82-83, 1962.
6. Shuji Nakamura et al. *Applied Physics Letters.* P. 1687-1689, 1994.
7. Peter Kelly-Detwiler. *LEDs Will Get Even More Efficient : Cree Passes 300 Lumens Per Watt.* 2014.
8. John Dulac et al. *Tracking Buildings - Lighting.* 2019.
9. M. Pope et al. *The Journal of Chemical Physics.* P. 2042-2043, 1963.
10. Hideki Shirakawa et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* P. 578-580, 1977.

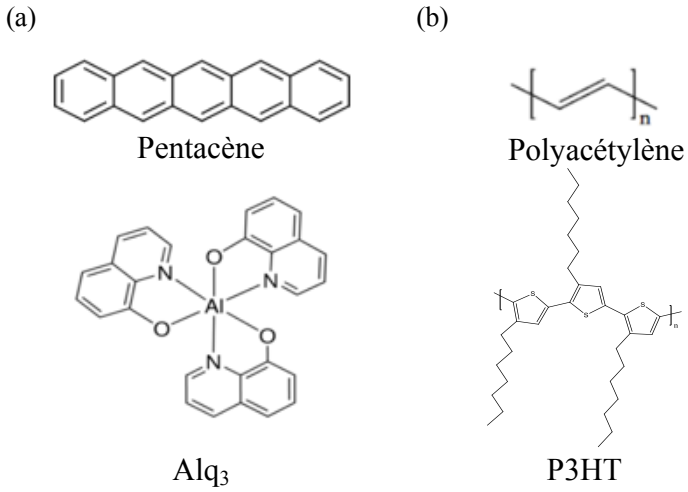


Figure 1.1 – Exemples de semi-conducteurs organiques : (a) Petites molécules ; (b) Polymères

(appelé "trous") ou un excès d'électrons est induit : ces électrons et trous constituent alors des porteurs de charges pouvant se déplacer le long de la chaîne polymère, qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Cependant, à la différence des semi-conducteurs inorganiques tels que le silicium ou le germanium qui nécessitent des procédés de fabrication très contraignants et des températures avoisinant les 1 500°C[11], les dispositifs utilisant des semi-conducteurs organiques ont l'avantage d'avoir des coûts de fabrication bien inférieurs. Les semi-conducteurs organiques sont divisés en deux catégories : les petites molécules (Figure 1.1 (a)), utilisant en majorité des dépôts par évaporation sous vide, et les polymères (Figure 1.1 (b)), déposés par voie liquide. Il est ainsi possible de fabriquer de fines couches de matériaux (< 1 μm) et limiter la consommation de matières premières. De plus, ces matériaux ont des propriétés mécaniques singulières permettant de les rendre flexibles voire étirables, et ainsi de produire des dispositifs utilisant des substrats souples. Ces avantages ont permis d'ouvrir la voie à un nouveau pan de l'électronique : l'électronique imprimée et flexible.

1.1.2.2 Applications présentes et futures

Une des applications les plus emblématiques de l'électronique organique concerne les OLEDs. La première démonstration d'une OLED date de 1987 avec le dépôt par évaporation thermique de deux petites molécules l'une sur l'autre, créant une jonction permettant l'émission de lumière, par Tang *et al.* (Eastman Kodak)[12]. Depuis, la technologie OLED a largement pénétré les marchés des écrans pour smartphones et télévisions, notamment pour obtenir des écrans incurvés (Figure 1.2 (a) et (b)), avec des prix qui baissent continuellement (passant par exemple, pour une TV LG OLED classique de 65 pouces, de 4 000 € en 2018 à 1 900 € en 2020) et concurrençant maintenant les autres technologies, tout en ayant certains avantages concernant la qualité d'image. Plus impressionnant encore, la flexibilité des écrans OLED permet aujourd'hui d'atteindre de nouvelles applications : les smartphones pliables. En 2019, plusieurs sociétés ont ainsi dévoilé les premiers prototypes, dont la surface d'écran peut être doublée une fois dépliés (Figure 1.2 (c)). Enfin, l'utilisation des OLEDs pour l'éclairage, bien que plutôt rare actuellement, est amenée à se développer du fait des possibilités offertes en termes de design, et de l'opportunité de fabriquer de grandes surfaces lumineuses (Figure 1.2 (d)). Cependant, les OLEDs ne rivalisent pas encore en termes de performances avec l'électronique classique : le record

11. C Friedli. *Chimie générale pour ingénieur.* Cahiers de chimie. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002.
12. C. W. Tang et al. *Applied Physics Letters.* P. 913-915, 1987.

Figure 1.2 – Dispositifs OLEDs commercialisés : (a) Smartphone aux bords incurvés Samsung Note 8 ; (b) Téléviseur incurvé LG OLED 55in 4K ; (c) Téléphone pliable (modèle Flexpai de la société Royole) ; (d) Éclairage design à base d'OLEDs (produit par LG)

Figure 1.3 – Applications futures des TVs OLEDs : TV enroulable en cours de commercialisation par LG (gauche) et concept de TV transparente imaginé par Samsung (droite)

d'efficacité pour une OLED blanche est actuellement autour de 120 lm.W^{-1}, inférieur à l'état de l'art de son équivalent inorganique (300 lm.W^{-1}).

Néanmoins, les propriétés singulières des OLEDs permettent d'imaginer des applications nouvelles, qui vont démultiplier l'offre des écrans connectés. On peut citer par exemple les TV enroulables qui permettraient de gagner de la place une fois pliées, ou encore les TV transparentes (Figure 1.3).

Par ailleurs, l'électronique organique englobe également d'autres types de dispositifs : les transistors organiques (OFET pour *Organic Field-Effect Transistor*), les photo-détecteurs organiques (OPD pour *Organic Photodetector*) et les cellules solaires organiques (OPV pour *Organic Photovoltaics*). Ces technologies organiques ouvrent la voie vers des champs d'application novateurs, par exemple en rendant toutes les surfaces de la vie quotidienne connectées, et ce à bas coût (Figure 1.4). La filière photovoltaïque pourrait également être chamboulée par le développement des OPVs, non pas en rentrant en concurrence avec les technologies actuelles, mais en pénétrant de nouveaux marchés.

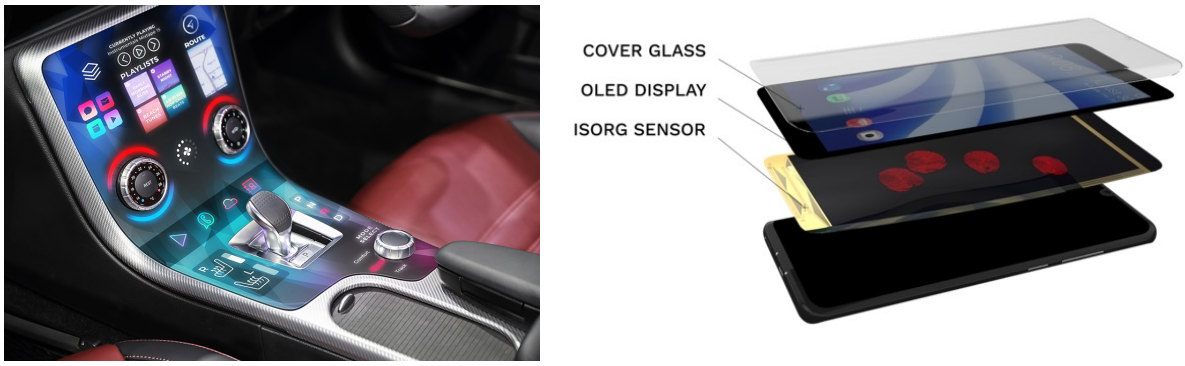


Figure 1.4 – Perspectives d'applications de l'électronique organique : Concept de tableau de bord de voiture entièrement transformé en écran grâce aux OLEDs et OFETs, imaginé par FlexEnable (gauche) et capteur grande surface grâce à la technologie OPD, développé par Isorg (droite)

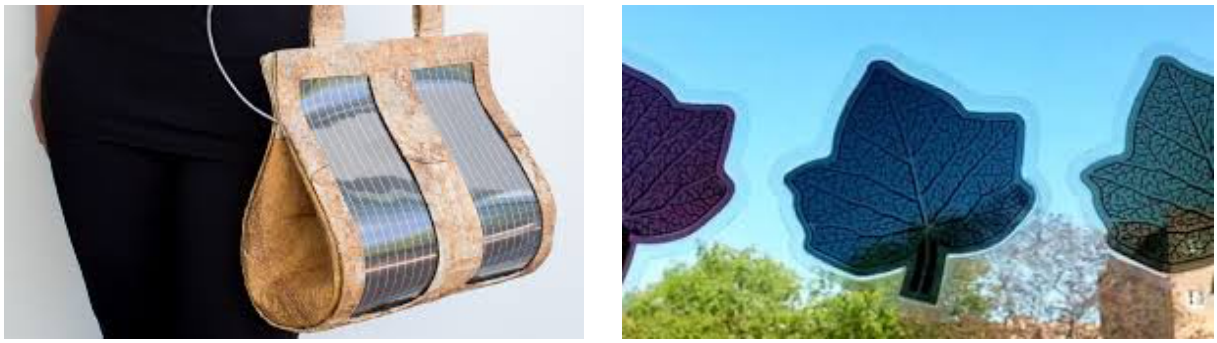


Figure 1.5 – Exemples d'application des cellules solaires organiques : un sac à main intégrant des modules OPV de la société Armor (gauche) et des cellules OPV en forme de feuille d'arbre semi-transparentes et de différentes couleurs de la société Opvius (droite)

Par exemple, la société Armor basée en France utilise une technique d'enduction rouleau-à-rouleau (*roll-to-roll*) pour imprimer en continu des cellules solaires organiques, sur des substrats flexibles[13]. Ceci permet d'obtenir des cellules semi-transparentes et souples, qui peuvent fonctionner dans des environnements divers et variés : façades vitrées des bâtiments, surfaces non planes ou d'intérieur éclairées par une lumière artificielle, ou encore des vêtements et accessoires. Le caractère modulable de la fabrication de cellules solaires OPV permet aussi d'imaginer des motifs très variés, comme le fait la société Opvius en Allemagne, avec par exemple la fabrication de cellules solaires en forme de feuilles d'arbre, semi-transparentes et de différentes couleurs (Figure 1.5).

Tous ces exemples permettent d'appréhender les possibilités qu'offre l'électronique organique, et indiquent que ce domaine de recherche n'en est encore qu'à ses débuts. Pour autant, tous ces nouveaux usages de l'électronique ne sont pas réservés uniquement aux semi-conducteurs organiques, et d'autres types de matériaux présentent également des propriétés rendant possibles ces applications. Notamment, les dispositifs OLEDs sont aujourd'hui en concurrence avec d'autres technologies comme les écrans appelés QLEDs, utilisant des boîtes quantiques (QDs pour *Quantum Dots*) pour réaliser la conversion de lumière. Enfin, les prochaines années devraient voir apparaître des écrans à base de LEDs pérovskites, ou PeLEDs. Dans la partie suivante nous aborderons ainsi la question des matériaux pérovskites et des PeLEDs.

13. Loïc Chauveau. *Sciences et Avenir* , 2020.

1.1.3 Le boom des pérovskites

1.1.3.1 Généralités

Le terme "pérovskite" désigne à l'origine le minéral $CaTiO_3$ (titanate de calcium), décrit pour la première fois en 1839 par le minéralogiste Gustav Rose, et dont le nom est un hommage à un minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Il désigne depuis la structure cristallographique correspondante de formule générale ABX_3. Leur structure cristalline n'a été résolue qu'en 1957 par Christian Moller[14], qui avait observé que les pérovskites métalliques halogénées (c'est-à-dire utilisant des halogènes en tant qu'anion X^-) étaient des matériaux photo-conducteurs et se comportaient donc comme des semi-conducteurs. En 1978, il a été démontré qu'il est possible de remplacer l'ion césium initialement utilisé en site A par un cation organique tel que le méthylammonium (MA) pour obtenir des pérovskites hybrides organiques-inorganiques.

Aujourd'hui les pérovskites couvrent des domaines d'application multiples grâce notamment à leurs propriétés de superconductivité, de ferromagnétisme et de ferroélectricité[15], en utilisant différents éléments pour former la structure pérovskite, typiquement des oxydes pérovskites. D'autre part, pour les géologues la pérovskite $(Mg,Fe)SiO_3$ est considérée comme le minéral le plus abondant sur terre. Plus particulièrement, les pérovskites halogénées s'intègrent dans des applications aussi variées que les mémoires, les capteurs de gaz, les détecteurs de rayons X, les batteries Li-ion, les lasers, mais surtout les LEDs et les cellules solaires[16].

Bien que des LEDs pérovskites (PeLEDs) en feuillets bi-dimensionnels (2D) aient été reportées dès les années 90 en utilisant des pérovskites métalliques halogénées, elles ont connues à l'époque peu de succès dans les dispositifs optoélectroniques, du fait notamment des températures de fonctionnement nécessaires (< 110 Kelvin) très inférieures aux conditions ambiantes[17,18]. La première démonstration de PeLED à température ambiante fut réalisée en 1999 avec les travaux de K. Chondroudis et D. Mitzi aux États-Unis[19]. Les pérovskites étaient censées avoir les avantages à la fois des semi-conducteurs organiques (dépôt par voie liquide et faible coût des matériaux) et des semi-conducteurs inorganiques (mobilités des porteurs de charge élevées) ; cependant l'émission ne provenait alors pas de la structure pérovskite mais d'un colorant organique incorporé à la structure, avec une efficacité très faible (efficacité quantique externe maximale de 0,11 %).

1.1.3.2 Intérêt pour l'absorption de lumière : les cellules solaires

La première tentative prometteuse d'utilisation des pérovskites hybrides dans les cellules solaires a été publiée en 2009, lorsque Kojima *et al.* ont remplacé le colorant absorbeur de lumière dans une cellule solaire de type Grätzel[20] par une pérovskite de type $CH_3NH_3PbI_3$, appelée MAPI, avec un rendement de conversion de 3,8 %[21]. Bien que leur stabilité était alors de seulement quelques minutes, ce résultat a déclenché un intérêt grandissant de la communauté scientifique, conduisant à des améliorations très rapides de l'efficacité des dispositifs. Par ailleurs, un des avantages des matériaux pérovskites est la facilité de fabrication en laboratoire - en mélangeant des solutions de sels à bas coût pour former une couche mince -, ce qui a permis à la recherche d'avancer très rapidement sur le sujet. La MAPI est, encore aujourd'hui, la pérovskite la plus étudiée pour les applications d'optoélectronique.

14. Chr Kn Møller. *Nature.* P. 1436, 1958.
15. J. Paul Attfield et al. *Dalton Trans.* P. 10541-10542, 2015.
16. Hyojung Kim et al. *Small Methods.* P. 1-20, 2018.
17. M Era et al. *Applied Physics Letters.* P. 676-678, 2014.
18. X. Hong et al. *Solid State Communications.* P. 657 -661, 1992.
19. Konstantinos Chondroudis et al. *Chemistry of Materials.* P. 3028-3030, 1999.
20. Michael Graetzel. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews.* P. 145-153, 2003.
21. Akihiro Kojima et al. *Journal of the American Chemical Society.* P. 6050-6051, 2009.

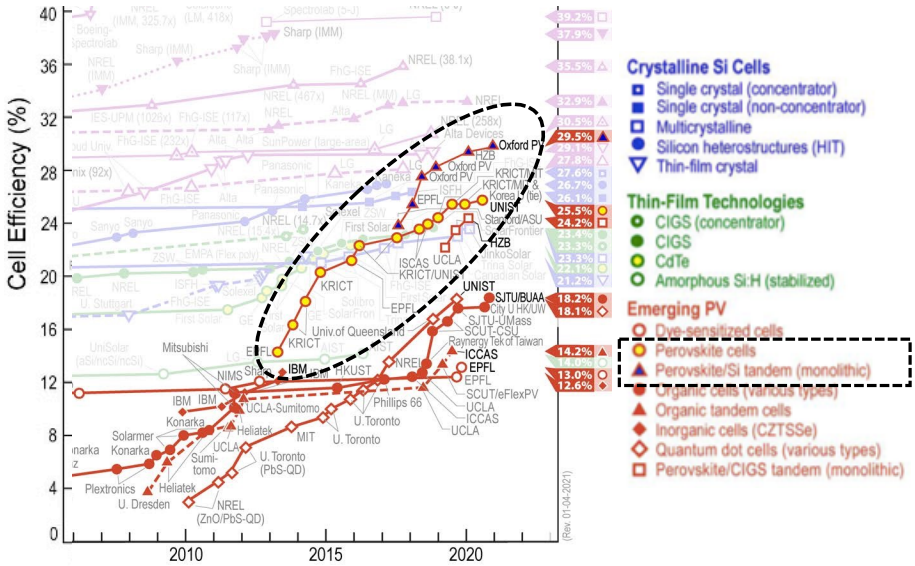


Figure 1.6 – Extrait du graphique d'évolution du rendement de conversion de différentes technologies de cellules solaires montrant l'amélioration très rapide du photovoltaïque pérovskite, seul ou en tandem avec le silicium (entourés en pointillés). Adapté de : NREL[24]

En 2012, les groupes de M. Grätzel en Suisse et de N.G. Park en Corée du Sud ont dévoilé des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskites à l'état solide qui surmontaient la faible stabilité des cellules solaires de Grätzel à l'état liquide[22]. Plus tard cette année-là, l'équipe de H. Snaith au Royaume Uni prouvèrent que ce matériau n'était pas seulement capable de sensibiliser un semi-conducteur, mais aussi et surtout, de transporter lui-même les charges électriques jusqu'aux électrodes, permettant ainsi de dépasser les 10 % de rendement de conversion[23]. Depuis ces premiers résultats et en seulement une dizaine d'années, l'efficacité des dispositifs de cellules solaires à base de pérovskites a été très largement améliorée (Figure 1.6)[24], et dès 2015 des rendements de conversion de 20 % ont été atteints[25]. Actuellement le record de rendement de conversion des cellules solaires pérovskites certifié par le NREL (National Renewable Energy Laboratory) est de 25,5 % ; elles sont ainsi tout proches de l'efficacité maximum des cellules solaires en silicium mono-cristallin, qui représente l'état de l'art des panneaux solaires à mono-jonction et est la technologie la plus commercialisée, avec un rendement de 26,1 %[26]. Mais le plus encourageant est l'opportunité, en réalisant des cellules composées d'une couche de silicium et d'une couche de pérovskite (appelées cellules tandem), de dépasser l'efficacité d'une cellule à silicium seul. En effet, à la fin 2018 la société OxfordPV annonçait un rendement de conversion de 28 %, puis en janvier 2020 des équipes de l'institut Helmholtz-Zentrum Berlin en Allemagne ont démontré une efficacité de 29,1 %[27] sur une cellule d'1 cm^2. Enfin, en décembre 2020 la société OxfordPV déclarait à nouveau un record à 29,5 %[28]. Grâce à ces avancées, cette dernière entreprend d'ailleurs de commercialiser dans peu de temps des panneaux solaires tandem silicium/pérovskite avec l'inauguration prochaine d'une usine de production en Allemagne[29], tout comme d'autres entreprises.

22. Hui-Seon Kim et al. *Scientific Reports*. P. 591, 2012.
23. Michael M. Lee et al. *Science*. P. 643-647, 2012.
24. National Renewable Energy Laboratory. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. DOI : `https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html`.
25. He Tang et al. *Nanoscale Research Letters* , 2017.
26. Martin A. Green et al. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*. P. 3-12, 2019.
27. Antonia Roetger. *World record : Efficiency of perovskite silicon tandem solar cell jumps to 29.15%*. 2020.
28. OxfordPV. *Oxford PV hits new world record for solar cell*. 2020.
29. Andy Extance. *Nature*. P. 429-432, 2019.

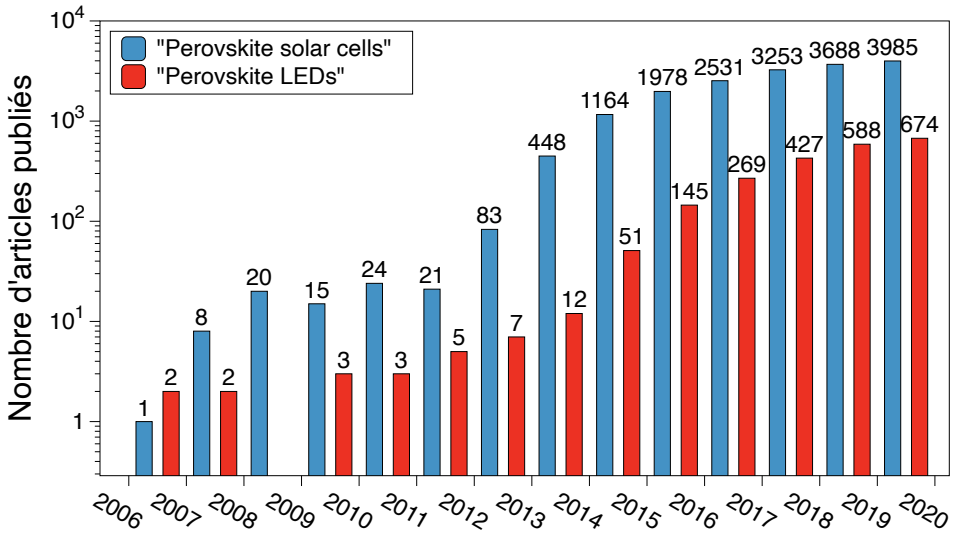


Figure 1.7 – Evolution du nombre d'articles publiés sur les cellules solaires pérovskites (mots-clés : "perovskite solar cells") et les LEDs pérovskites (mots-clés : "perovskite light emitting diode") durant les 15 dernières années - Source : Scopus. Consulté en Mars 2021

Ces résultats démontrent l'incroyable potentiel des matériaux pérovskites hybrides pour l'absorption de lumière. Néanmoins, ce coup de projecteur a également (re)mis en avant l'intérêt des pérovskites pour l'émission de lumière, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

1.1.3.3 Émission de lumière à base de pérovskites - PeLEDs

Suite aux résultats prometteurs des matériaux pérovskites pour l'absorption de lumière, quelques équipes se sont à nouveau intéressées aux LEDs à base de pérovskite. Grâce à des améliorations rapides en termes d'efficacité, à un rythme comparable à celui observé pour les cellules solaires, la recherche sur les PeLEDs s'est également accélérée, comme l'indique le nombre d'articles publiés et référencés sur Scopus sur ces deux sujets (Figure 1.7).

C'est ainsi qu'en 2014, les équipes de R.H. Friend et H. Snaith réalisent la première PeLED tri-dimensionnelle (3D) à température ambiante dont la pérovskite est réellement l'émetteur (contrairement aux résultats de 1999[19]), en modifiant l'halogénure de la structure classique MAPI. Ainsi, en utilisant des couches de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ et de $MAPbBr_3$, des EQE de 0,76 % dans l'infrarouge et de 0,1 % dans le vert, respectivement, furent obtenues[30]. Comme nous pouvons le voir sur le graphe d'évolution de l'efficacité EQE_{max} (Figure 1.8), il y eut une percée importante des PeLEDs 3D à la fin de l'année 2015, lorsque Cho *et al.* utilisèrent pour la première fois la méthode d'anti-solvant. Celle-ci permet d'accélérer l'évaporation du solvant de la solution et ainsi de réduire considérablement la taille des grains de $MAPbBr_3$. Les nanocristaux obtenus améliorent alors le confinement spatial des charges en diminuant la longueur de diffusion des excitons, ce qui augmente le rendement quantique de fluorescence des films. En évitant également la formation de Pb métallique (par excès de précurseur MABr), des dispositifs émettant dans le vert avec une EQE de 8,53 % ont été obtenus[31].

Ensuite, deux grandes voies ont permis des améliorations substantielles de l'efficacité des dispositifs PeLEDs : l'utilisation de nanocristaux colloïdaux pérovskites (aussi appelés QDs), ainsi que le développement des pérovskites en feuillets quasi-bi-dimensionnels (quasi-2D).

19. Konstantinos Chondroudis et al. *Chemistry of Materials*. P. 3028-3030, 1999.
30. Zhi-kuang Tan et al. *Nature Nanotechnology*. P. 1-6, 2014.
31. Himchan Cho et al. *Science*. P. 1222-1226, 2015.

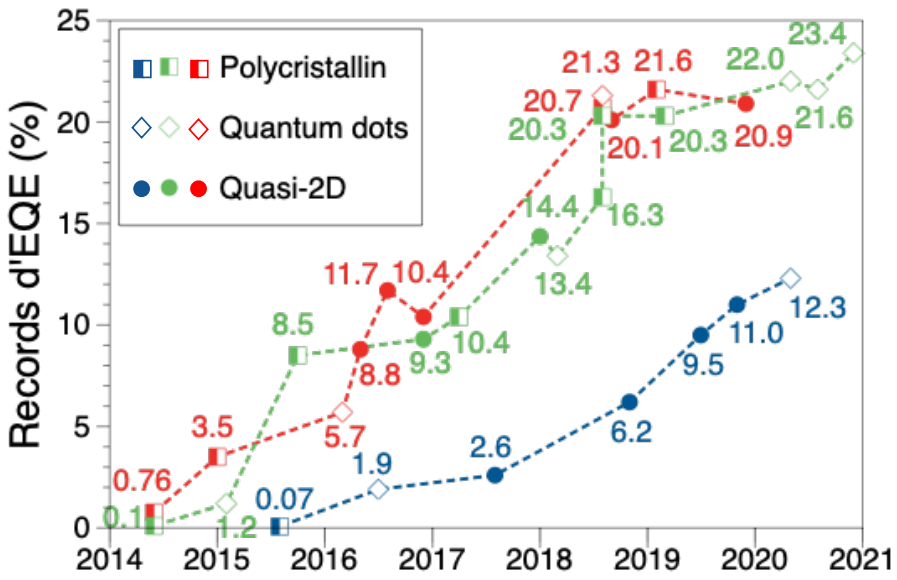


Figure 1.8 – Evolution de l'efficacité quantique externe record des PeLEDs, en fonction de la couleur d'émission et de la nature de la couche active pérovskite

La première se rapproche, en terme de photophysique, des films de nanocristaux pérovskites cités précédemment. En effet, l'utilisation de nanocristaux colloïdaux permet de confiner les charges et ainsi faciliter les recombinaisons radiatives et donc l'émission de lumière. L'utilisation des QDs implique également une très grande pureté de couleur, ainsi qu'une couleur ajustable facilement dans tout le domaine visible. Cette voie est actuellement déjà largement étudiée pour d'autres systèmes de matériaux qui permettent de fabriquer par exemple les écrans QLEDs, évoqués plus haut, d'où l'intérêt des chercheurs pour les QDs pérovskites. Les premiers à reporter des nanocristaux colloïdaux pérovskites furent le groupe de J. Pérez-Prieto en 2014, utilisant des QDs de $MAPbBr_3$ avec un rendement de fluorescence de 20 %, et des performances de PeLEDs assez médiocres[32]. Puis en 2015 Kim *et al.* utilisèrent des QDs de $CsPbX_3$, avec une efficacité relativement faible (EQE = 0,1 % dans le vert), mais démontrant la modulation aisée de la couleur d'émission[33]. En ajustant la composition des nanocristaux et le type de ligand, il a été possible d'obtenir des EQE de 5,7 % dès 2016[34], puis 13,4 % en 2018[35], et jusqu'à 21,3 % en fin 2018, avec des PeLEDs rouges obtenues en modifiant le ratio des halogénures[36].

En parallèle, la recherche sur l'utilisation des pérovskites en feuillets fut relancée sous forme de pérovskites dits quasi-2D. Le mélange de petits et gros cations pour occuper le site A dans la structure ABX_3 permet de former une structure de puits quantiques multiples, favorisant une cascade des niveaux de haute énergie vers les niveaux de faible énergie, promouvant ainsi l'émission de lumière. En 2016 l'équipe de E. Sargent[37] a utilisé comme gros cation le phényléthylammonium (PEA) pour des PeLEDs rouges atteignant une EQE de 8,8 %, tandis que Wang *et al.* ont incorporé du naphtylméthylammonium (NMA) pour une efficacité maximum de 11,7 %[38]. Par la suite, en ajustant la composition des cations ainsi qu'en passivant la surface de la couche de pérovskite, une efficacité

32. Luciana C Schmidt et al. *Journal of the American Chemical Society.* P. 850-853, 2014.
33. Young-hoon Kim et al. *Advanced Materials.* P. 1248-1254, 2015.
34. Guangru Li et al. *Advanced Materials* , 2016.
35. Xin Yu Chin et al. *Energy & Environmental Science* , 2018.
36. Takayuki Chiba et al. *Nature Photonics.* P. 681-687, 2018.
37. Mingjian Yuan et al. *Nature Nanotechnology.* P. 872-877, 2016.
38. Nana Wang et al. *Nature Photonics.* P. 1-7, 2016.

de 14,4 % a été obtenue[39]. Enfin, à la fin de l'année 2018, le groupe de R.H. Friend a démontré la possibilité de dépasser les 20 % d'efficacité, en créant une hétérostructure mélangeant des pérovskites quasi-2D à un polymère isolant, émettant dans l'infrarouge[40].

Par ailleurs, les pérovskites quasi-2D présentent un intérêt certain dans le cas des PeLEDs bleues. En effet, si les premiers résultats utilisaient des QDs pérovskites[41,42], les récentes améliorations d'efficacité des dispositifs pérovskites émettant dans le bleu ont été possibles grâce aux matériaux quasi-2D (Figure 1.8). En 2017, Wang *et al.* ont ajusté le ratio des cations organiques dans le système $(EA)_2(MA)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$, EA étant le cation volumineux éthylammonium, pour obtenir une PeLED bleu-ciel ayant une efficacité de 2,6 %. De la même manière, l'équipe de E. Halpert[43] a ajusté à la fois le ratio des cations organiques entre le butylammonium (dénommé BA) et le césium et celui des halogénures entre Br et Cl, donnant lieu à des PeLEDs bleu-ciel avec une efficacité de 6,2 %. Puis, en combinant un ajustement précis des ratios entre le phénylbutylammonium, le formamidinium et le césium, et l'utilisation de la méthode d'anti-solvant[44], ou en ajustant le ratio entre le phényléthylammonium et le césium ainsi qu'en ajoutant une faible quantité de chlorure d'yttrium[45], des efficacités de 9,5 % puis de 11 % ont été atteintes, respectivement.

Actuellement, les records d'efficacité pour les dispositifs rouges (ou infrarouges) et verts ont tout de même été obtenus sur des pérovskites 3D ou QDs. Différentes stratégies ont alors été mises en place pour dépasser les 20 % d'efficacité : la création d'une structure s'apparentant à la structure "cœur-écorce" (*core-shell*)[46], la texturation de la couche active pour obtenir des microstructures[47] ou la texturation des couches sous-jacentes à la couche active[48], permettant d'améliorer l'extraction de lumière des dispositifs, ou encore la passivation de la couche active par sélection rigoureuse de l'agent de passivation. Cette dernière stratégie a ainsi permis d'obtenir jusqu'à 20,9 % et 21,6 % d'efficacité dans le rouge[49] et l'infrarouge[50], respectivement, qui représente les records actuels de PeLEDs pour ces domaines de longueur d'onde. La modification des ligands en surface de QDs pérovskites s'est également révélée efficace, produisant des efficacités de 12,3 % et 22,0 % pour des PeLEDs bleues et vertes, respectivement[51]. Enfin, très récemment des chercheurs ont dévoilé une efficacité record de PeLED verte de 23,4 % en supprimant efficacement les défauts de surface et en volume des QDs pérovskites, notamment en insérant une faible proportion de guanidinium dans des nanocristaux colloïdaux de $FAPbBr_3$[52].

Nous avons pu voir dans cette partie la vitesse à laquelle la recherche sur les matériaux pérovskites hybrides pour l'optoélectronique avançait, notamment dans le domaine des LEDs avec des efficacités qui en seulement 5 ans se sont rapprochées très fortement de celles de la technologie OLED. C'est dans ce contexte que cette thèse a démarré en 2018, avec pour objectif d'apporter des pierres à l'édifice pour un futur développement commercial des PeLEDs.

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
40. Baodan Zhao et al. *Nature Photonics*. P. 1-10, 2018.
41. Jizhong Song et al. *Advanced Materials*. P. 7162-7167, 2015.
42. Jun Pan et al. *Advanced Materials*. P. 8718-8725, 2016.
43. Parth Vashishtha et al. *Chemistry of Materials*. P. 83-89, 2018.
44. Yang Liu et al. *Nature Photonics*. P. 760-764, 2019.
45. Qi Wang et al. *Nature Communications* , 2019.
46. Kebin Lin et al. *Nature*. P. 245-248, 2018.
47. Yu Cao et al. *Nature*. P. 249-253, 2018.
48. Yang Shen et al. *Advanced Materials*. P. 1-8, 2019.
49. Zhibin Fang et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2020.
50. Weidong Xu et al. *Nature Photonics* , 2019.
51. Yitong Dong et al. *Nature Nanotechnology*. P. 668-674, 2020.
52. Young Hoon Kim et al. *Nature Photonics* , 2021.

1.2 Mécanismes électroniques - Concepts

Avant de détailler les propriétés physico-chimiques des matériaux pérovskites, nous allons brièvement rappeler les principes généraux relatifs à l'optoélectronique, notamment la théorie des semi-conducteurs et le principe de fonctionnement des LEDs.

1.2.1 Théorie des semi-conducteurs

Bien qu'ils possèdent généralement une partie organique, la structure électronique des matériaux pérovskites est majoritairement formée par le réseau cristallin inorganique, et est donc régie par la théorie des bandes des semi-conducteurs inorganiques. Nous utiliserons donc cette théorie par la suite, et n'évoquerons que sporadiquement les principes liés à la théorie des semi-conducteurs organiques. Cette dernière sera adaptée majoritairement lors de l'étude des couches minces organiques composant les couches de transport de charges dans les empilements de PeLEDs.

1.2.1.1 Structures de bandes d'énergies

Les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs inorganiques sont décrites par la théorie des bandes. Dans un solide, l'énergie d'un électron peut avoir n'importe quelle valeur à l'intérieur de certains intervalles, représentés comme des bandes d'énergies permises séparées par des bandes interdites. Cette représentation en bandes d'énergies est une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques. Les électrons du solide se répartissent dans les niveaux d'énergie autorisés ; cette répartition dépend de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac. Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergies permises sont particulièrement importantes : la dernière bande complètement remplie par les électrons est appelée "bande de valence" (BV), tandis que la première bande permise suivante, vide ou partiellement remplie, est appelée "bande de conduction" (BC). L'énergie qui sépare ces deux bandes est appelée "bande interdite" (E_g pour *bandgap* en anglais). Ainsi, lors d'un processus d'absorption, un électron de la BV ne pourra absorber un photon que si son énergie est supérieure à E_g. La bande de valence étant totalement pleine, les électrons dans cette bande ne sont pas mobiles (excepté en présence de lacunes), ils ne participent donc pas à la conduction électrique. A l'inverse, lorsque la BC est partiellement remplie, les électrons peuvent participer à la conduction électrique. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces bandes, ainsi que de la valeur du bandgap (Figure 1.9 (a)). Lorsque le bandgap est élevé (de l'ordre de 10 eV), il est impossible pour un électron de la BV de franchir la bande interdite, il n'y a donc pas de conduction : c'est un matériau isolant. Lorsque la BV et la BC se recouvrent, c'est-à-dire que la BC est partiellement occupée, même à 0 K, des électrons au sein du matériau participent à la conduction électrique : le matériau est conducteur. Enfin, lorsque E_g n'est pas trop élevée et que la BC peut être partiellement peuplée par activation thermique ($E_g < 4$ à 5 eV), on parle de matériau semi-conducteur.

Une autre notion importante est l'énergie du niveau de Fermi. La statistique de Fermi donne la probabilité d'occupation d'un état d'énergie donnée à une température donnée. L'énergie du niveau de Fermi E_F correspond à une probabilité de présence de 0,5. Si E_F se situe au milieu de la bande interdite, on parle de semi-conducteur intrinsèque. S'il est situé plus près de la BC que de la BV, le semi-conducteur est de type n, et inversement s'il est situé plus proche de la BV que de la BC, il est de type p : ce sont des semi-conducteurs extrinsèques (Figure 1.9 (b)). Les matériaux de type n ont un surplus d'électrons, tandis que les types p ont une carence en électrons (on parle alors de surplus de "trous", trous qui sont créés par le départ d'un électron). Les semi-conducteurs de type n et p sont ainsi des bons conducteurs d'électrons et de trous, respectivement.

Par ailleurs, la différence d'énergie entre le bas de la BC et le niveau du vide (E_0) correspond

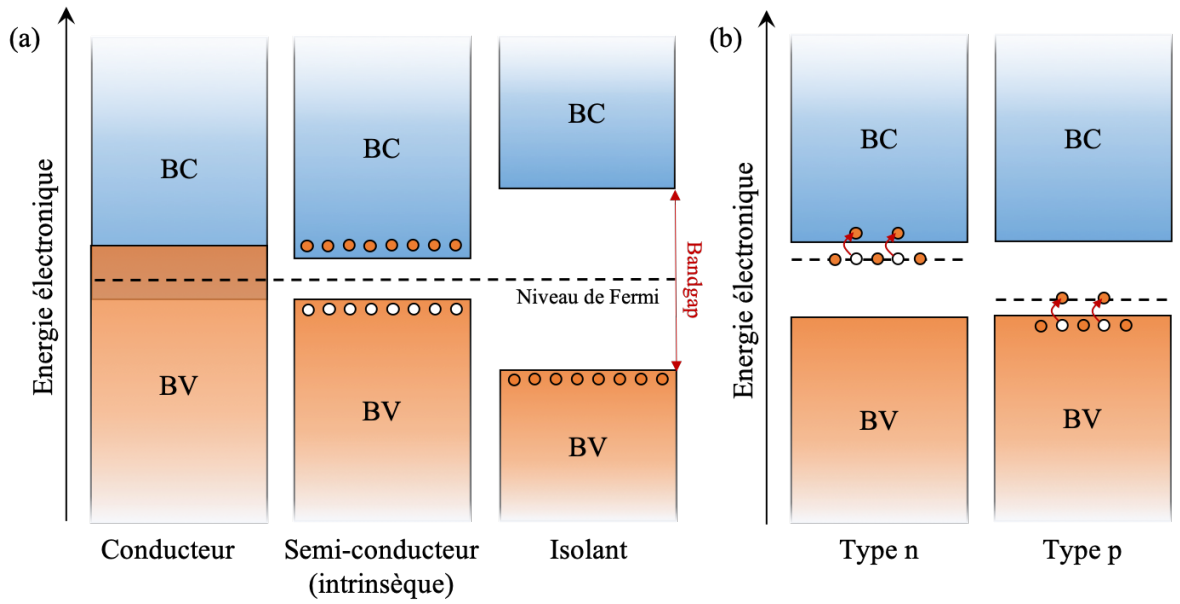


Figure 1.9 – Représentations de la théorie des bandes d'énergies. (a) Position des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) d'un matériau conducteur, semi-conducteur ou isolant ; (b) Position du niveau de Fermi en fonction du type de dopage (type n ou p), indiquant les transferts d'électrons et trous pouvant s'effectuer entre les bords de bande et le niveau de Fermi dans ces semi-conducteurs

à l'affinité électronique (χ), et la différence d'énergie entre le haut de la BV et le niveau du vide est le potentiel d'ionisation (I_p). Enfin, le travail de sortie (WF pour *Work Function*) est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. En particulier, dans les métaux les électrons occupent les niveaux d'énergie jusqu'à E_F à 0 K, et le travail de sortie définit donc le potentiel d'ionisation I_p.

Il est possible de représenter les fonctions d'onde des niveaux énergétiques d'un matériau en fonction du vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ (Figure 1.10), en utilisant un réseau réciproque défini comme la transformée de Fourier du réseau direct (exprimant la périodicité dans l'espace). Ainsi, dans cet espace réciproque, lorsque l'état de plus basse énergie de la bande de conduction (CBM pour *Conduction Band Minimum*) et l'état de plus haute énergie de la bande de valence (VBM pour *Valence Band Maximum*) correspondent au même quasi-moment (quantité de mouvement associée au vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ dans la première zone de Brillouin, maille primitive dans l'espace réciproque), 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 1.10 (a)). Lorsque CBM se situe à un vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ différent de celui de VBM, le semi-conducteur est à gap indirect et le phénomène d'absorption nécessite d'ajouter au photon d'énergie $\hbar\nu > E_g$ une certaine quantité d'énergie, correspondant au vecteur $\overrightarrow{q}$, apportée par les vibrations du réseau cristallin (Figure 1.10 (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 du fait des deux conditions à remplir, ce qui se traduit par un coefficient d'absorption réduit.

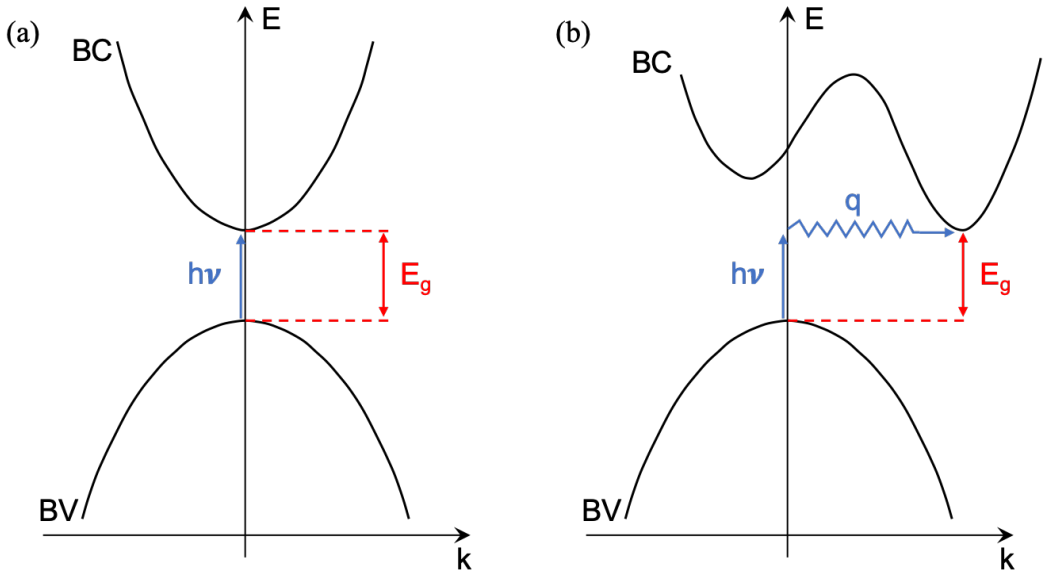


Figure 1.10 – Structure de bandes dans l'espace réciproque (vectoriel) d'un semi-conducteur (a) à gap direct et (b) à gap indirect

1.2.1.2 Excitons

Lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon d'énergie supérieure à son bandgap E_g, un électron est promu dans la bande de conduction, ce qui génère un trou dans la bande de valence (Figure 1.11 (a)) : une paire électron-trou est alors créée. Cette paire électron-trou interagit par interaction électrostatique coulombienne, stabilisant son énergie. Le couple formé est assimilé à une quasi-particule nommée exciton, caractérisé par son énergie de liaison E_b qui représente l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter pour le dissocier.

Les semi-conducteurs peuvent émettre de la lumière grâce aux processus de photoluminescence ou d'électroluminescence. Lors du processus de photoluminescence l'électron est excité en illuminant le semi-conducteur avec des photons d'énergie supérieure au bandgap, générant un exciton. Après relaxation de l'électron vers le bas de la BC et du trou vers le haut de la BV en émettant des phonons (processus de thermalisation), les électrons et trous de même quantité de mouvement se recombinent en émettant un photon d'énergie proche de la valeur de E_g, comme illustré en Figure 1.11 (b). Le processus d'électroluminescence est similaire, à ceci près que l'excitation est générée par injection de charges en appliquant un potentiel électrique aux bornes d'un dispositif. La propriété de gap direct est alors de grande importance pour la réalisation de LEDs, car cela permet des recombinaisons de l'exciton par simple émission de photon, sans nécessiter d'interaction supplémentaire avec des phonons du réseau cristallin pour modifier les vecteurs d'onde des porteurs de charges qui rendraient la transition bien moins probable, comme dans les matériaux à gap indirect.

Il existe deux types d'exciton, différenciés principalement par leur rayon de Bohr a_B, qui représente la distance moyenne entre l'électron et le trou. Les excitons de Frenkel sont caractérisés par un faible rayon de Bohr et une énergie de liaison élevée ($a_B \simeq 1$ Å ; $E_b \simeq 1$ eV), tandis que les excitons de Wannier-Mott possèdent un grand rayon de Bohr et une énergie de liaison plus faible ($a_B \simeq$ quelques nm ; $E_b \simeq$ quelques meV), comme illustré en Figure 1.12. Les excitons de Wannier-Mott ont la particularité de pouvoir se délocaliser sur un grand nombre de mailles cristallines, d'où leur dénomination de "excitons libres". Ils se rencontrent principalement dans les semi-conducteurs ayant une constante diélectrique élevée tels que les semi-conducteurs inorganiques, alors que les excitons de

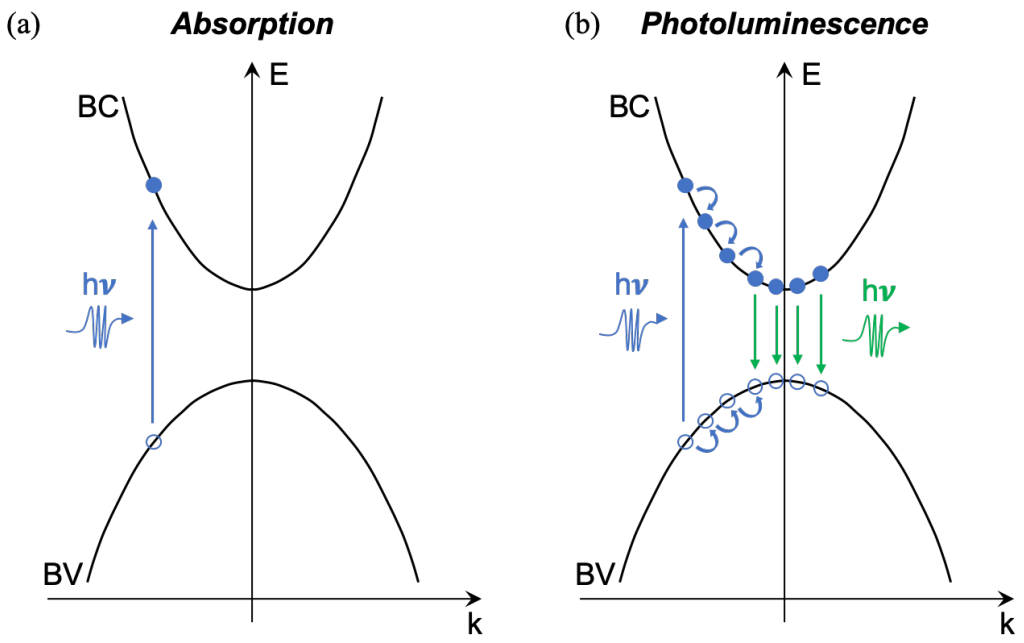


Figure 1.11 – Illustrations des processus (a) d'absorption et (b) de photoluminescence dans un semi-conducteur

Frenkel se rencontrent plutôt dans les semi-conducteurs organiques. Notons que, bien que la Figure 1.12 représente les excitons de Frenkel dans un semi-conducteur ordonné, ils sont le plus souvent rencontrés dans des semi-conducteurs désordonnés (tels que les semi-conducteurs organiques).

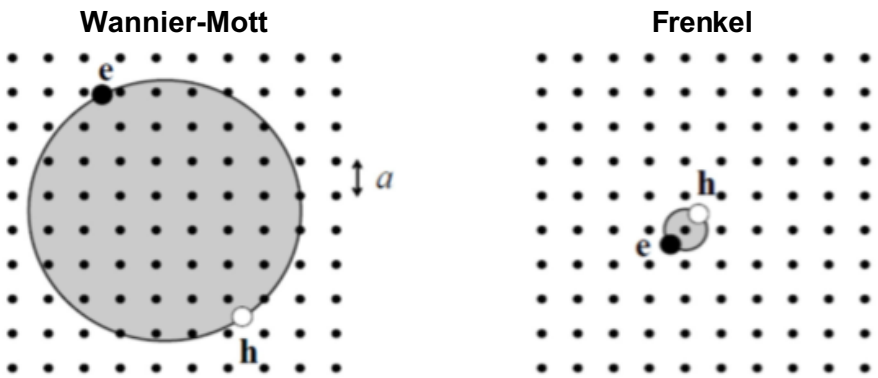


Figure 1.12 – Illustration de la représentation d'un exciton dans un réseau cristallin selon le modèle de Wannier-Mott et de Frenkel. Reproduit de la littérature[53]

1.2.1.3 Notions de mobilité - conductivité électrique

Le transport de porteurs de charges dans un matériau est quantifié à l'aide du courant qui est un flux de particules chargées de charge q à travers une surface. On utilise plus précisément la notion de densité de courant J, dont l'expression lorsque toutes les charges ont la même vitesse v est :

$$J = qn \cdot v \tag{1.1}$$

avec n la densité de charge au niveau de la surface considérée. Les courants dans un semi-conducteur résultent donc du déplacement des porteurs de charges sous l'action d'une force motrice. Si l'origine de la force est un champ électrique le courant est dit de conduction, si la force est due à un gradient de concentration des porteurs on parle de courant de diffusion. En présence d'un champ électrique E appliqué sur le matériau, un porteur de charge q est soumis à une force $F = qE$. On peut alors définir une relation entre la vitesse du porteur et le champ électrique :

$$v = \pm\mu E \tag{1.2}$$

avec

$$\mu = |q\tau/m^*| \tag{1.3}$$

La grandeur μ est appelée mobilité des porteurs et τ le temps de relaxation ; la vitesse v est appelée vitesse de dérive ou vitesse de drift. m^* est la masse effective du porteur. La mobilité est une grandeur positive, elle mesure l'aptitude des porteurs à se déplacer dans le réseau cristallin, et s'exprime en $\mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$. Si on exclut le domaine des champs forts la mobilité est une constante, et elle est définie pour chaque porteur, électron et trou, en utilisant la masse effective correspondante.

Au déplacement des charges à travers une surface sous l'effet d'un champ électrique correspond un courant dont la densité est définie comme la quantité de charges qui traverse l'unité de surface pendant l'unité de temps, soit pour chaque type de porteurs :

$$J_n = -nev_n = ne\mu_n E \tag{1.4}$$

$$J_p = +pev_p = pe\mu_p E \tag{1.5}$$

Le courant résultant du déplacement des électrons et des trous sous l'action du champ électrique s'écrit alors :

$$J_c = J_n + J_p = \sigma E \tag{1.6}$$

avec

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \tag{1.7}$$

J_c est appelé courant de conduction, et σ est la conductivité du matériau.

Dans les semi-conducteurs inorganiques, la mobilité est relativement élevée, et comprise entre 1 et 10^4 $\mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$. À l'inverse, les mobilités dans les semi-conducteurs organiques sont bien plus faibles, généralement inférieures à 10^{-3} $\mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$.

1.2.2 Principe de fonctionnement d'une PeLED

Le fonctionnement d'une LED pérovskite est similaire à celui des OLEDs. Dans sa configuration la plus simple, la couche active pérovskite (matériau émissif) est entourée de deux électrodes de travail de sortie différent (Figure 1.13) : une anode injectant les trous dans la BV du matériau émissif, et une cathode injectant les électrons dans sa BC. Pour cela, l'anode et la cathode doivent être choisies telles que leur travail de sortie soit proche de la VBM et la CBM, respectivement, du matériau émissif. La mise en contact des électrodes avec le matériau émissif induit des variations de potentiel aux interfaces, créant une barrière de potentiel dénommée potentiel de diffusion ou potentiel de contact et notée V_{bi} (de l'anglais *built-in potential*). La mise en court-circuit du système entraîne l'alignement des niveaux de Fermi des matériaux et ainsi une barrière d'énergie $E = q.V_{bi}$, q étant la charge élémentaire (Figure 1.13 (b)). E correspond en fait à la différence des travaux de sortie des électrodes. Ainsi, lorsque la polarisation appliquée aux bornes du dispositif est nulle, la barrière d'énergie empêche les porteurs de charges de franchir l'interface. Lorsque le potentiel appliqué est négatif, c'est-à-dire lorsque les électrons sont injectés du côté de l'électrode ayant le travail de sortie le plus grand, la tension élève la barrière de potentiel, et une minorité de porteurs traversent les barrières. Seul un faible courant inverse (dérive) circule dans le circuit extérieur. A l'inverse, lorsque le potentiel appliqué est positif, la tension abaisse la barrière de potentiel, et à partir de V>V_{bi} les porteurs de charges peuvent traverser les interfaces par diffusion et être transportés au sein du matériau émissif (Figure 1.13 (c)). Ces différentes configurations constituent un comportement de diode : le courant est passant dans un sens, bloquant dans l'autre.

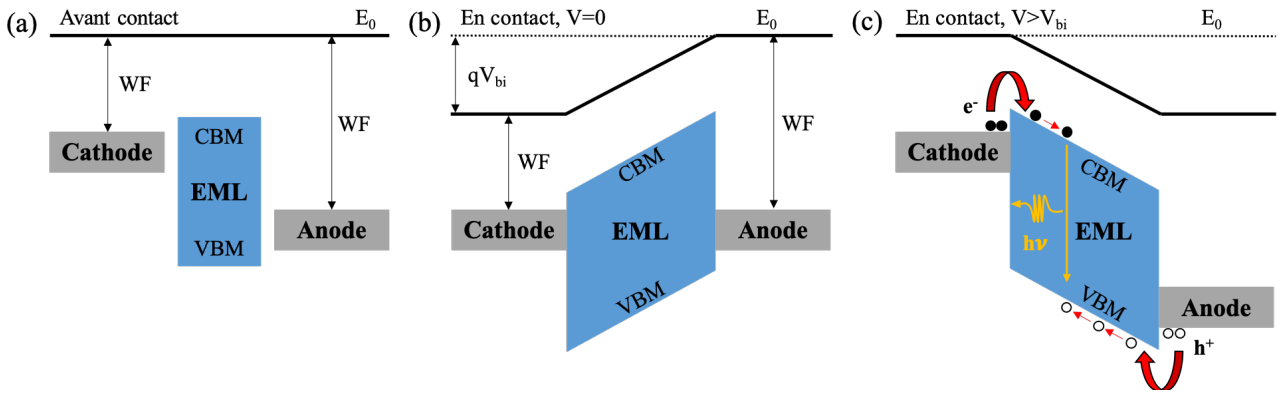


Figure 1.13 – Schéma de bandes simplifié suivant différentes configurations : (a) avant contact des matériaux ; (b) en contact, sans potentiel appliqué ; (c) en contact, lorsque V>V_{bi}. L'application de cette tension minimale permet à la LED de devenir passante, et d'émettre de la lumière lorsque les conditions de recombinaisons des charges sont favorables

Après injection des porteurs dans le matériau émissif, ils vont diffuser dans le matériau, et lorsqu'un électron rencontre un trou, ceux-ci se recombinent de manière radiative, en émettant un photon. En pratique, les recombinaisons radiatives ne sont pas forcément favorisées et plusieurs phénomènes peuvent être en compétition pour relaxer les porteurs de charges injectés dans la couche active. De manière à maximiser l'efficacité des dispositifs, il est important de bien connaître les différents mécanismes de recombinaisons possibles.

1.2.3 Mécanismes de recombinaisons

Les dynamiques de recombinaisons des porteurs de charges peuvent généralement être décrites par l'équation suivante, dans laquelle l'évolution de la densité de porteurs de charges n au cours du temps est une combinaison de trois termes[54] :

$$-\frac{dn}{dt} = k_1 \cdot n + k_2 \cdot n^2 + k_3 \cdot n^3 \tag{1.8}$$

où k_1 est la constante de recombinaison mono-moléculaire de premier ordre assistée par les pièges, k_2 est la constante de recombinaison bi-moléculaire de second ordre des porteurs libres, et k_3 est la constante de recombinaison à trois particules de troisième ordre d'Auger. Ces trois termes vont être brièvement détaillés dans la suite de ce paragraphe.

1.2.3.1 Recombinaisons de premier ordre

À des densités d'excitation faibles ($< 10^{15}$ cm^{-3}), typiquement dans les conditions de fonctionnement des cellules solaires et des LEDs, les recombinaisons mono-moléculaires (de taux k_1) dominent généralement. Ces recombinaisons sont assistées par les excitons ou par les pièges, et sont non-radiatives en nature. Les recombinaisons assistées par les pièges sont connues sous le terme de recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH). Ces recombinaisons dépendent de nombreux facteurs comme la densité, profondeur énergétique et distribution des pièges, et sont fonction des méthodes de fabrication, de la pureté des matériaux et de la cristallinité notamment[55].

1.2.3.2 Recombinaisons de second ordre

Dans le régime de densité d'excitation de $10^{15} - 10^{17}$ cm^{-3}, le taux de recombinaisons bi-moléculaires k_2 domine. Celui-ci décrit les recombinaisons radiatives entre électrons et trous, menant à l'émission de photons : c'est donc le processus souhaité pour les applications d'émission de lumière. Il se produit typiquement via des recombinaisons bande-à-bande ou par formation d'excitons et relaxation. Le taux k_2 est proportionnel aux densités de trous et d'électrons dans le matériau, et dépend par contre beaucoup moins des conditions de fabrication que les recombinaisons assistées par les pièges.

1.2.3.3 Recombinaisons de troisième ordre

Enfin, lorsque les densités d'excitation deviennent élevées, typiquement pour des valeurs $> 10^{17}$cm^{-3}, les recombinaisons de type Auger sont majoritaires. Dans ce processus, l'énergie de recombinaison d'un exciton est transmise à une troisième particule (troisième ordre) qui est excitée vers une énergie supérieure, avant de se relaxer au travers de vibrations thermiques. Les recombinaisons Auger sont donc fortement dépendantes de la densité de porteurs de charges, comme décrit par le taux k_3 dans l'équation 1.8.

1.2.4 Figures de mérite - Rendements

Les principaux mécanismes responsables des recombinaisons des porteurs de charges pouvant intervenir dans les PeLEDs étant définis, il est alors nécessaire d'identifier les procédés de mesures et grandeurs physiques permettant d'évaluer les performances et efficacités de recombinaisons radiatives de ces dispositifs.

54. Katelyn P. Goetz et al. *Advanced Functional Materials* , 2020.
55. Michael B. Johnston et al. *Accounts of Chemical Research.* P. 146-154, 2016.

1.2.4.1 Photoluminescence stationnaire

Le premier procédé de mesure indispensable pour quiconque souhaite estimer l'efficacité de recombinaison des porteurs de charges d'un matériau luminescent est la photoluminescence stationnaire, souvent abrégée PL par la suite. Cette méthode consiste simplement à exciter un matériau (en solution ou en couche mince) avec un rayonnement de longueur d'onde fixe, soit à l'aide d'un laser soit avec une lampe munie d'un monochromateur, et à mesurer via un spectromètre d'analyse la quantité de lumière émise par le matériau en fonction de la longueur d'onde d'émission. L'émission de lumière est produite par excitation des états de la bande de valence du matériau en question puis relaxation des porteurs, processus décrit à la Figure 1.11 (b). La mesure de PL stationnaire permet d'extraire plusieurs informations, telles que la forme du spectre d'émission, le nombre de pics d'émission et leur longueur d'onde, ou la largeur du spectre (largeur à mi-hauteur, ou FWHM de l'anglais *Full Width at Half-Maximum*). Bien qu'étant une méthode qualitative, elle permet tout de même une analyse comparative de matériaux différents ou relative du même matériau ayant des paramètres différents (conditions de dépôt par exemple).

1.2.4.2 Rendement de photoluminescence

En complément du spectre PL, si l'on désire une mesure quantitative de l'efficacité de fluorescence de matériaux semi-conducteurs, il est possible de déterminer le rendement quantique de fluorescence, ou PLQY (de l'anglais *Photoluminescence Quantum Yield*). Celui-ci est défini comme :

$$PLQY = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \tag{1.9}$$

La valeur de PLQY donne donc une indication du ratio entre les recombinaisons radiatives et non-radiatives dans le matériau : plus les recombinaisons radiatives seront importantes et les recombinaisons non-radiatives faibles, et plus le PLQY sera élevé. Il peut en effet être exprimé en fonction des taux de recombinaisons définis plus haut[55] :

$$PLQY(n) = \frac{nk_2}{k_1 + nk_2 + n^2k_3} \tag{1.10}$$

où n est la densité de porteurs de charge photo-générés.

Une méthode directe pour obtenir ce rendement consiste à utiliser une sphère d'intégration, permettant la détection de toute la lumière émise par le matériau, prenant ainsi en compte la dépendance à l'angle d'émission du spectre PL. La mesure de PLQY est importante pour comparer l'efficacité de conversion de lumière de matériaux avec d'autres études de la littérature. Cependant, l'équipement n'étant pas présent à l'IMS, cette méthode n'a pas pu être réalisée en routine et nous l'avons seulement utilisée pour des mesures ponctuelles. Les spectres de PL stationnaire ont été préférés comme mesure de routine de la fluorescence de nos films.

1.2.4.3 Photoluminescence transitoire

Une autre technique de mesure de photoluminescence couramment utilisée est la photoluminescence transitoire, aussi appelée photoluminescence résolue en temps (TRPL pour *Time-Resolved Photoluminescence*). Cette technique permet l'évaluation des cinétiques de transfert de charges ou des recombinaisons à l'échelle de temps de la nanoseconde voire de la picoseconde, et ainsi

55. Michael B. Johnston et al. *Accounts of Chemical Research*. P. 146-154, 2016.

rend par exemple possible la quantification des taux de recombinaisons évoqués précédemment. Elle consiste à étudier l'évolution temporelle de la fluorescence d'un échantillon suite à une photoexcitation brève. La source d'excitation est généralement un laser pulsé, tandis que la détection peut se faire via plusieurs méthodes, comme les détecteurs à porte électronique, la technique de modulation de phase, les caméras à balayage de fentes, la technique du comptage de photons uniques ou l'effet Kerr optique[56].

En général, le déclin de fluorescence peut être modélisé par une ou plusieurs fonctions mono-exponentielles selon l'équation :

$$I(t) = \sum_{i=1}^{n} A_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \tag{1.11}$$

où *I(t)* est l'intensité de fluorescence et τ_i est la durée de vie de fluorescence de la contribution i. Les différentes contributions peuvent généralement être reliées aux processus de recombinaisons définis plus haut, et leur temps de vie peut alors refléter dans une certaine mesure la proportion relative de ces mécanismes de recombinaisons.

Nous aborderons dans le Chapitre 5 des mesures de photoluminescence transitoire dans le but de comprendre les cinétiques de recombinaisons au sein de notre matériau pérovskite.

1.2.4.4 Rendements de conversion

Les grandeurs définies précédemment et liées à la photoluminescence permettent d'évaluer l'émission lumineuse et son efficacité à l'échelle du matériau lorsque celui-ci est photo-excité. Pour évaluer les performances des dispositifs électroluminescents, il est également important de définir des figures de mérite prenant en compte les effets liés à la structure du dispositif, à la direction de l'émission et à la sensibilité visuelle de l'œil humain.

L'intensité de lumière émise par un dispositif est ainsi couramment évaluée en terme de luminance L exprimée en candéla par mètre carré (cd.m^{-2}). Celle-ci représente la puissance de la lumière visible étant émise en un élément de surface dans une direction donnée, par unité de surface et d'angle solide. Elle prend en compte l'efficacité lumineuse spectrale de l'œil, celle-ci étant maximale au centre du spectre visible de la lumière, et relativement faible aux extrémités (vision photopique). Ainsi, pour une puissance lumineuse similaire, la luminance d'un dispositif émettant dans le vert sera supérieure à celle de dispositifs émettant dans le bleu ou le rouge.

Une fois la lumière émise par la LED quantifiée, il est possible de calculer différents types de rendement. L'efficacité lumineuse, ou efficacité en puissance, correspond au rapport de la puissance lumineuse émise par la puissance électrique dépensée :

$$\eta_{power} = \frac{L \cdot \pi \cdot S}{U \cdot I} \tag{1.12}$$

où L est la luminance en cd.m^{-2}, S la surface émissive de la LED en m^2, U la tension appliquée en V et I le courant traversant la LED en A. Elle s'exprime en lumens par Watt (lm.W^{-1}). L'efficacité en courant traduit quant à elle l'efficacité de recombinaison des électrons et des trous pour générer des photons. Elle correspond au rapport du nombre de photons émis vers l'extérieur par le nombre de charges injectées :

56. T Gustavsson et al. « Spectroscopie de fluorescence résolue en temps ». In : *Hal.* 2007. P. 27.

$$\eta_{current} = \frac{L \cdot S}{I} \tag{1.13}$$

et s'exprime en cd.A^{-1}.

Cependant, les efficacités en puissance et en courant ne permettent pas de comparer des efficacités de LEDs ayant des couleurs d'émission différentes. En effet, leur calcul se basant sur la valeur de luminance, elles ne rendent pas compte de l'efficacité de conversion des porteurs de charges injectés en photons extraits de la structure, peu importe leur couleur. Ainsi, l'indicateur de performance le plus utilisé pour comparer différentes LEDs est l'efficacité quantique externe (EQE), exprimée en %, comme c'est le cas pour la Figure 1.8 (page 11). La valeur d'EQE d'un dispositif dépend de l'efficacité d'injection des charges (η_{inj}), de l'efficacité de recombinaisons radiatives des porteurs de charges (η_{rad}), et de l'efficacité d'extraction de lumière ($\eta_{outcoupling}$), comme décrit dans l'équation :

$$EQE = \eta_{inj} \cdot \eta_{rad} \cdot \eta_{outcoupling} \tag{1.14}$$

Le rendement η_{inj} dépend principalement de l'équilibre des mobilités d'électrons et trous des couches d'injection de porteurs de charges, de la compatibilité des niveaux d'énergie entre les couches d'injection de porteurs et les couches d'émission de lumière, et des quantités d'états de défauts et de pièges au sein des couches d'injection. η_{rad} représente la capacité du matériau émetteur de lumière à promouvoir les recombinaisons radiatives plutôt que celles non-radiatives suite à l'injection des porteurs de charges dans la couche active. Le produit de η_{inj} et η_{rad} détermine le rendement quantique interne (IQE pour *Internal Quantum Efficiency*). Le rendement IQE est fortement lié au rendement de photoluminescence PLQY de la couche émissive défini auparavant. Enfin, l'efficacité d'extraction $\eta_{outcoupling}$ définit la proportion de photons sortant de la LED par rapport au nombre de photons générés à l'intérieur de la structure : en effet, une partie des photons générés ne sont pas émis vers l'extérieur du dispositif, ceux-ci pouvant subir des réabsorptions par la couche active ou des réflexions parasites le long des couches minces et du substrat, formant des guides d'onde. Ce rendement dépend des propriétés macroscopiques de la LED (type de substrat, dimensions) et de ses propriétés optiques (indice de réfraction du substrat et des couches minces), et il est généralement considéré inférieur à 25 %. Dans le cas des LEDs pérovskites, des travaux de simulations optiques ont estimé des valeurs d'EQE maximum pouvant être atteintes à cause de cette efficacité d'extraction de lumière typiquement de 25 % pour la pérovskite 3D $MAPbBr_3$ et de 20 % pour la pérovskite quasi-2D composée de $FAPbI_3$ modifiée par le cation NMA^+ (les différences provenant de l'indice optique différent de ces matériaux)[57].

En pratique, l'EQE est déterminée en utilisant une sphère d'intégration pour récolter la lumière émise dans toutes les directions de l'espace par la LED, puis en calculant le nombre de photons extraits à partir du flux spectral récolté par une fibre optique, et le nombre de charges injectées à partir de la mesure de tension aux bornes de la LED et du courant y circulant. La valeur d'EQE est ainsi calculée en divisant le nombre de photons extraits par le nombre de charges injectées.

Dans le cadre de cette thèse, n'ayant pas accès à une sphère d'intégration en mesure de routine et travaillant globalement sur le même matériau émetteur, nous raisonnerons principalement en termes d'efficacité en courant et en puissance.

57. Xiao Bo Shi et al. *Advanced Optical Materials*. P. 1-7, 2018.

1.3 Propriétés des matériaux pérovskites hybrides

1.3.1 Les pérovskites 3D

1.3.1.1 Propriétés structurales

La formule générale des pérovskites tri-dimensionnelles (3D) est ABX_3, le cation A occupant le centre d'un cube dont les sommets sont occupés par un cation divalent B, lui-même au centre d'un octaèdre $[BX_6]^{4-}$, comme schématisé sur la Figure 1.14[58]. Les octaèdres sont connectés entre eux par les sommets pour former une structure continue 3D. Il existe une grande variété d'atomes et molécules pouvant satisfaire les critères de la structure pérovskite avec des compositions et des propriétés variées, justifiant la diversité des applications possibles avec ce type de matériaux[15]. La pérovskite la plus connue et utilisée en optoélectronique est la pérovskite métallique halogénée (par la suite désignée simplement pérovskite), utilisant principalement le méthylammonium $CH_3NH_3^+$ (MA^+), le formamidinium $HC(NH_2)_2^+$ (FA^+), ou le césium Cs^+ comme cation A, le Pb(II), l'étain Sn(II) ou encore le germanium Ge(II) en tant que cation divalent B, et un halogénure (I^-, Br^- ou Cl^-) en site X. Lorsque le cation en site A est un cation organique (tels que MA^+ ou FA^+), on parle de pérovskite hybride (organique-inorganique) ; lorsque l'on utilise un cation inorganique (comme Cs^+), on la qualifie de pérovskite tout-inorganique.

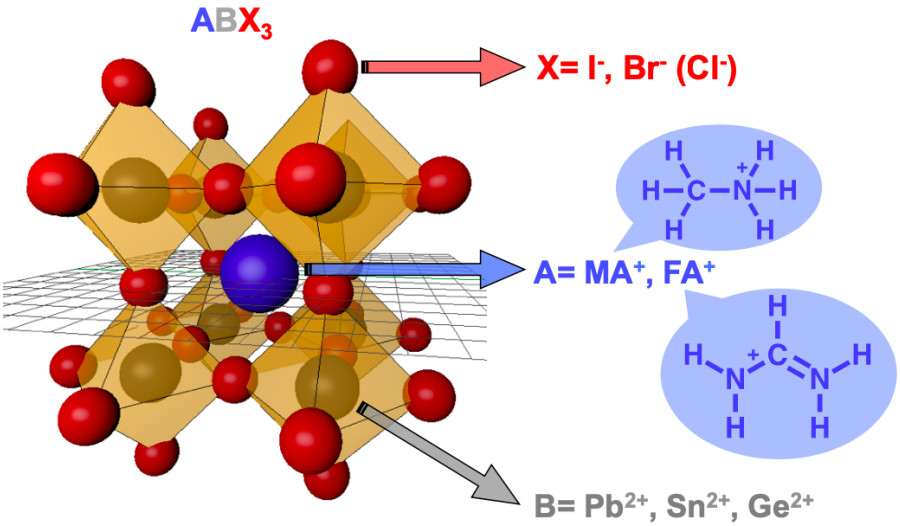


Figure 1.14 – Structure cristalline des pérovskites (gauche) et compositions couramment utilisées pour les pérovskites hybrides halogénées (droite). Illustration de la phase cubique. Reproduit de la thèse de Y. Chen[58]

Pour pouvoir s'insérer dans l'interstice formé par 8 octaèdres $[BX_6]^{4-}$, le cation A doit satisfaire certaines conditions pour former une pérovskite cubique stable : ces conditions sont définies par le facteur de tolérance de Goldschmidt[59] t, qui mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact, ainsi que le facteur octaédrique[60] μ, indiquant la stabilité de l'octaèdre $[BX_6]^{4-}$, comme présenté dans les équations suivantes :

58. Yan-fang Chen. « Investigation of interfacial and bulk physical properties of hybrid perovskite-based devices ». Theses. Université de Bordeaux, 2017.
15. J. Paul Attfield et al. *Dalton Trans.* P. 10541-10542, 2015.
59. V M Goldschmidt. *Naturwissenschaften.* P. 477-485, 1926.
60. Chonghe Li et al. *Journal of Alloys and Compounds.* P. 40-48, 2004.

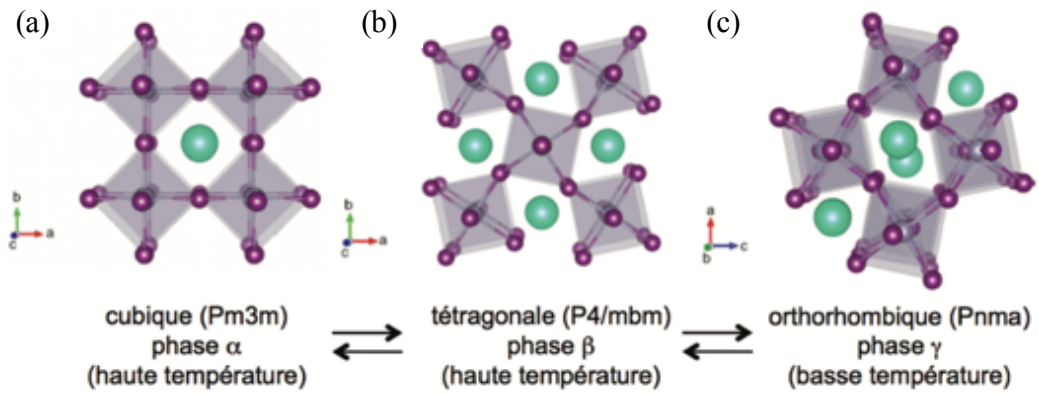


Figure 1.15 – Transitions de phases entre les polymorphes ABX_3 (A : vert ; B : gris ; X : violet) (a) cubique, (b) quadratique et (c) orthorhombique. Reproduit de la littérature[63]

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_X)} \tag{1.15}$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \tag{1.16}$$

avec R_A, R_B et R_X les rayons ioniques effectifs des ions A,B et X en les considérant comme des sphères rigides. Expérimentalement, la structure cubique des pérovskites hybrides halogénées est stable pour $0{,}8<t<1$[61], bien que ce paramètre soit sujet à discussion car il ne rend pas compte de toutes les structures pérovskites[62]. Si le facteur de tolérance est inférieur à 0,8, le cation A est trop petit ou le cation B trop grand pour former une structure cubique stable. Les composés adoptent alors des structures de symétrie réduite telles que les quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique, résultant en un ensemble de polymorphes. Les transitions entre ces structures se font par rotation des octaèdres de manière à accommoder les différences de taille entre les ions pour conserver la structure 3D (Figure 1.15[63]). À l'inverse, si l'on utilise un cation volumineux, le facteur de tolérance t sera plus grand que 1 et ce cation ne pourra pas s'insérer dans la structure pérovskite sans dissocier le réseau d'octaèdres : il y a alors création de pérovskites en feuillets ou bi-dimensionnelles (2D), comme nous le verrons par la suite. D'autre part, les règles de Pauling[64] définissant la géométrie de coordination d'un système cation/anion indiquent que la coordination est octaédrique pour $0{,}41 < \mu < 0{,}73$. Lorsque les facteurs t et μ s'écartent fortement des gammes de valeurs énoncées précédemment, des phases non-pérovskites peuvent également apparaître.

Par ailleurs, la structure cristalline d'un système donné varie en fonction de la température. Ainsi, si la pérovskite MAPI a une structure quadratique à température ambiante, avec une transition vers la structure cubique à 327 K, le système $FAPbBr_3$ est de structure cubique à température ambiante (transition de cubique à quadratique entre 250 et 275 K)[65,66]. À basse température, on observe également une transition de la phase quadratique à la phase orthorhombique (165 K pour MAPI, entre 150 et 125 K pour $FAPbBr_3$, Figure 1.15).

61. Zhen Li et al. *Chemistry of Materials*. P. 284-292, 2016.
62. W. Travis et al. *Chemical Science*. P. 4548-4556, 2016.
63. Mathilde Bouchard. « Pérovskites halogénées AMX3 : synthèse , substitution cationique et étude structurale ». Thèse de doct. Grenoble Alpes, 2018.
64. Linus Pauling. *Journal of the American Chemical Society*. P. 1010-1026, 1929.
65. Thierry Pauporté. *Technique de l'Ingénieur* , 2016.
66. Emily C. Schueller et al. *Inorganic Chemistry*. P. 695-701, 2018.

En faisant varier la composition de la pérovskite en utilisant plusieurs cations et/ou anions, et en ajustant le ratio entre eux, il est ainsi possible d'obtenir une grande variété de propriétés structurales, impliquant aussi une importante diversité de propriétés optiques et électroniques, ce qui est une des forces de la recherche sur les pérovskites. C'est d'ailleurs en mélangeant de nombreux cations organiques et halogénures différents que des efficacités élevées ont été obtenues dans le domaine du photovoltaïque à base de pérovskites[67].

1.3.1.2 Propriétés optoélectroniques

Les pérovskites 3D halogénées de type $APbX_3$ sont généralement considérées comme des semi-conducteurs intrinsèques, même s'il a été montré qu'un caractère p ou n peut apparaître et varier en fonction de la composition et des conditions de préparation[68,69]. De plus, elles possèdent un gap direct[70], caractéristique essentielle pour l'émission de lumière comme discuté plus haut. C'est également cette propriété qui rend possible l'absorption ou l'émission de lumière efficace dans des couches actives pérovskites de l'ordre de 100-300 nm d'épaisseur, et donc l'utilisation de couches minces dans les cellules photovoltaïques ou les LEDs. À l'inverse, les cellules solaires en silicium, matériaux à gap indirect, nécessitent des épaisseurs de plusieurs centaines de µm afin d'absorber l'essentiel du rayonnement incident.

Il a été montré que dans les pérovskites $APbX_3$, la structure électronique est dominée par les caractéristiques de la liaison Pb-X[71]. La position de CBM est déterminée par les états anti-liants des orbitales 6p de Pb et s de X, la première jouant un rôle dominant. La position de VBM est formée par l'hybridation anti-liante des orbitales 6s de Pb et np de X (n = 3, 4 ou 5), cette dernière ayant une contribution plus importante. Ainsi, les transitions des états de la BV vers les états de la BC s'effectuent des orbitales s de Pb et p de X vers les orbitales p de Pb. Cette configuration électronique permet aux matériaux pérovskites de présenter une absorption optique supérieure aux semi-conducteurs conventionnels[72], particulièrement important pour le photovoltaïque. D'après Yin *et al.*, le coefficient d'absorption optique élevé de la pérovskite est dû à sa largeur de bande interdite directe et à la transition p-p entre X et Pb, transition forte du fait de la grande densité d'états de l'orbitale p de CBM[73].

Un autre atout de ces matériaux est la modulation aisée de leur bandgap, entre 1,5 et 3,2 eV. En effet, la valeur de E_g augmente en modifiant la nature de l'halogénure, dans l'ordre suivant : X = I < Br < Cl. De plus, il est possible de faire varier le ratio stœchiométrique des halogénures dans la maille, ce qui permet un ajustement fin de la largeur de bande interdite du matériau. E_g varie aussi en fonction du cation : une augmentation de la taille du cation ($Cs^+ < MA^+ < FA^+$) se traduit par une réduction du bandgap avec des valeurs de 1,73 eV, 1,58 eV et 1,48 eV pour $CsPbI_3$, $MAPbI_3$ et $FAPbI_3$, respectivement. Ainsi, en modulant le ratio d'halogénures, des cations A et même des cations B, il est possible d'obtenir des émetteurs dans tout le domaine visible jusqu'à l'infrarouge, de 400 à 1 100 nm[74].

Enfin, un avantage considérable des dispositifs à base de pérovskites pour l'émission de lumière est la pureté des couleurs émises, définie par la largeur à mi-hauteur (FWHM) de leur spectre

67. Naeimeh Torabi et al. *Materials Today Energy.* P. 70-94, 2019.
68. Constantinos C. Stoumpos et al. *Inorganic Chemistry.* P. 9019-9038, 2013.
69. Xingshu Sun et al. *IEEE Journal of Photovoltaics.* P. 1389-1394, 2015.
70. Valerio Sarritzu et al. *Advanced Optical Materials.* P. 1-8, 2018.
71. Edoardo Mosconi et al. *The Journal of Physical Chemistry C.* P. 13902-13913, 2013.
72. Stefaan De Wolf et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* P. 1035-1039, 2014.
73. Wan-Jian Yin et al. *Advanced Materials.* P. 4653-4658, 2014.
74. Somayeh Gholipour et al. « Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials ». In : *Micro and Nanotechnologies.* Elsevier Inc., 2020. Chap. 1 - Bandgap tuning and compositional exchange for lead halide perovskite materials, p. 1-22. doi : 10.1016/b978-0-12-814727-6.00001-3.

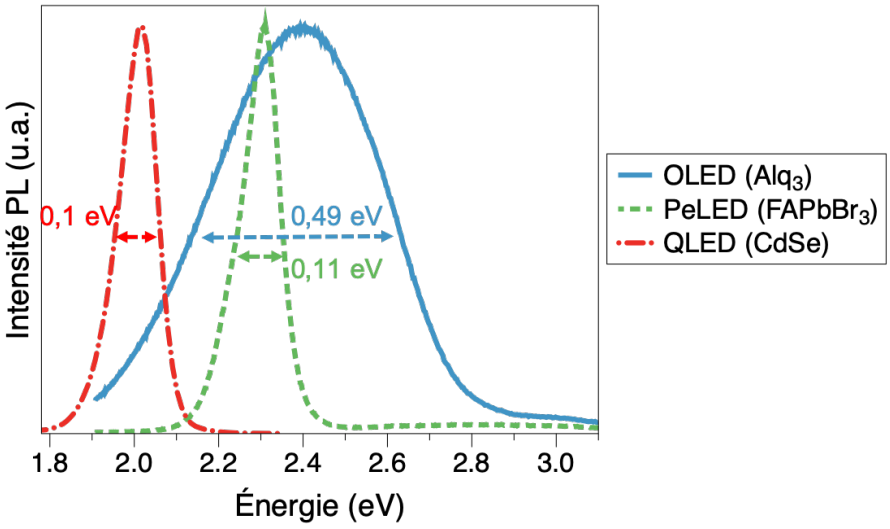


Figure 1.16 – Exemples de spectre PL de matériaux provenant de différentes technologies : OLEDs (petite molécule Alq_3), PeLED (pérovskite 3D $FAPbBr_3$) et QLED (nanoparticules de CdSe). La largeur à mi-hauteur (FWHM) est indiquée pour chaque spectre, en énergie pour prendre en compte les couleurs d'émission différentes. Les longueurs d'onde d'excitation sont de 370 nm pour l'OLED et la PeLED, et de 450 nm pour la QLED. Les largeurs à mi-hauteur en longueur d'onde sont de 25, 32 et 106 nm pour la PeLED, la QLED et l'OLED respectivement

d'émission (Figure 1.16). En effet, bien que les OLEDs et les QLEDs présentent des avantages certains pour les technologies d'écrans, la première possède généralement un spectre asymétrique et une faible pureté de couleur, typiquement FWHM > 40 nm (bien qu'aujourd'hui différentes stratégies ont rendu possible l'obtention de spectres d'émission étroits[75]), et la seconde affiche un spectre d'émission étroit (FWHM $\simeq$ 30 nm) mais dont la largeur est sensible à la taille des particules, taille par ailleurs difficile à contrôler[76]. Les matériaux pérovskites, quant à eux, présentent une émission symétrique et étroite avec une FWHM autour de 10-40 nm, qui dépend principalement de la couleur d'émission[77].

Mobilité des charges

Au-delà des propriétés optiques remarquables, les matériaux pérovskites présentent l'avantage de posséder un caractère ambipolaire, c'est-à-dire qu'ils transportent aussi bien les électrons que les trous. Les excitons générés dans les pérovskites 3D sont de type Wannier-Mott et ont donc une faible énergie de liaison (E_b), généralement autour de 10 meV pour la MAPI et jusqu'à 70 meV en utilisant des bromures ou chlorures[78]. Les excitons dans la MAPI ayant une valeur de E_b de même ordre de grandeur que l'énergie thermique k_BT à température ambiante (25 meV), la majorité d'entre eux se dissocient en porteurs de charge libres. À titre de comparaison, l'énergie de liaison dans le silicium est de l'ordre de 15 meV, et celle des semi-conducteurs organiques de plusieurs centaines de meV[65]. Si une faible valeur d'E_b est souhaitable dans les cellules photovoltaïques pour favoriser la séparation des charges et la collection aux électrodes, on préférera une valeur d'E_b élevée dans le cas des LEDs, de manière à promouvoir les recombinaisons radiatives. Pour cela, il est possible d'utiliser des pérovskites à dimensionnalité réduite, comme nous le verrons par la suite.

75. Matthias Jahnel et al. *Electronics*. P. 982-994, 2015.
76. Young-hoon Kim et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. P. 11694-11702, 2016.
77. Loredana Protesescu et al. *Nano Letters*. P. 3692-3696, 2015.
78. Lu Zhang et al. *Journal of Energy Chemistry*. P. 97-110, 2019.
65. Thierry Pauporté. *Technique de l'Ingénieur* , 2016.

Les électrons et trous produits dans les pérovskites 3D possèdent une faible masse effective, conduisant à une forte mobilité des porteurs (par exemple, 7,5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les électrons et 12,5 à 66 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les trous à température ambiante dans le cas de la MAPI[79]). De plus, le piégeage des porteurs de charge dans les matériaux pérovskite s'effectue lentement, dans un temps de l'ordre de la nanoseconde. Ainsi, les porteurs de charges dans les pérovskites sont caractérisés par des longueurs de diffusion importantes (distance moyenne effectuée par un porteur avant qu'il ne se recombine). Cette longueur de diffusion relativement importante, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres, est une des propriétés caractéristiques des matériaux pérovskites, qui les distingue fortement des matériaux organiques, pour lesquels les longueurs de diffusion sont faibles, autour de 10-20 nm[63].

Tolérance aux défauts

La tolérance aux défauts est une des propriétés uniques des matériaux pérovskites, contribuant à l'efficacité des recombinaisons radiatives et à la possibilité d'obtenir un rendement quantique de photoluminescence (PLQY) élevé, ce qui est relativement rare pour des semi-conducteurs fabriqués par voie liquide à basse température[80]. Elle est le résultat de l'état d'hybridation des orbitales atomiques des pérovskites, comme illustré en Figure 1.17. En effet, nous avons vu précédemment que la structure électronique de la pérovskite est majoritairement déterminée par l'octaèdre PbX_6. Par conséquent, les états de bords de bande des BC et BV sont largement influencés par le plomb et les halogénures. Les lacunes, substitutions ou interstices de ces atomes, défauts les plus probables, forment seulement des états de piège à l'intérieur de la BC ou la BV ou des états de pièges superficiels, proches de VBM ou CBM, laissant la bande interdite libre de pièges[81]. Ces pièges superficiels ou intra-bandes ont un effet limité sur l'émission de photoluminescence des pérovskites car ils ne mèneront pas à des recombinaisons non-radiatives. Ce comportement est relativement différent des semi-conducteurs conventionnels tels que GaAs, CdSe ou InP pour lesquels les lacunes d'atomes forment des orbitales non-liantes situées dans la bande interdite, résultant en des pièges "profonds" c'est-à-dire se trouvant loin de VBM et CBM dans la bande interdite, détériorant drastiquement l'efficacité d'émission de photoluminescence[82] (Figure 1.17) et rendant indispensable le contrôle strict de la croissance des cristaux par épitaxie. Une force majeure des semi-conducteurs pérovskites par rapport aux inorganiques est ainsi la capacité de former des cristaux relativement ordonnés en utilisant des procédés de dépôt simples à mettre en oeuvre avec un effet mineur des défauts, et avec une grande robustesse concernant le substrat de cristallisation.

Cependant, les matériaux pérovskites 3D affichent généralement un faible PLQY, dû à la variété des types de défauts présents dans les films[83]. En effet, la faible énergie de liaison de l'exciton produisant des porteurs de charge libres, ainsi que le piégeage de ces porteurs dans les états de défauts à cause des recombinaisons bimoléculaires lentes, impliquent un faible taux de recombinaisons radiatives et une dépendance à l'intensité d'excitation et à la densité de pièges du PLQY. Une intensité d'excitation suffisante pour avoir une densité de photo-excitation supérieure à la densité de pièges est donc nécessaire pour que les recombinaisons bimoléculaires surpassent les recombinaisons monomoléculaires assistées par les pièges. Or, dans les conditions de fonctionnement des LEDs, la densité de porteurs (typiquement $< 10^{15}$ cm^{-3}) est trop faible pour remplir tous les pièges[83]. Différentes stratégies ont été employées pour améliorer le rendement interne des PeLEDs, comme le confinement des charges dans des grains de faible taille[31], la passivation des défauts de surface[84], ou la réduction

79. Michael Grätzel. *Nature Materials*. P. 838-842, 2014.
80. Samuel D Stranks et al. *Advanced Materials*. P. 1-11, 2018.
81. Riley E Brandt et al. *MRS Communications*. P. 265-275, 2015.
82. Maksym V Kovalenko et al. *Science*. P. 745-750, 2017.
83. Seungjin Lee et al. *Advanced Materials*. P. 1-17, 2019.
31. Himchan Cho et al. *Science*. P. 1222-1226, 2015.
84. Wentao Bi et al. *Organic Electronics*. P. 216-221, 2018.

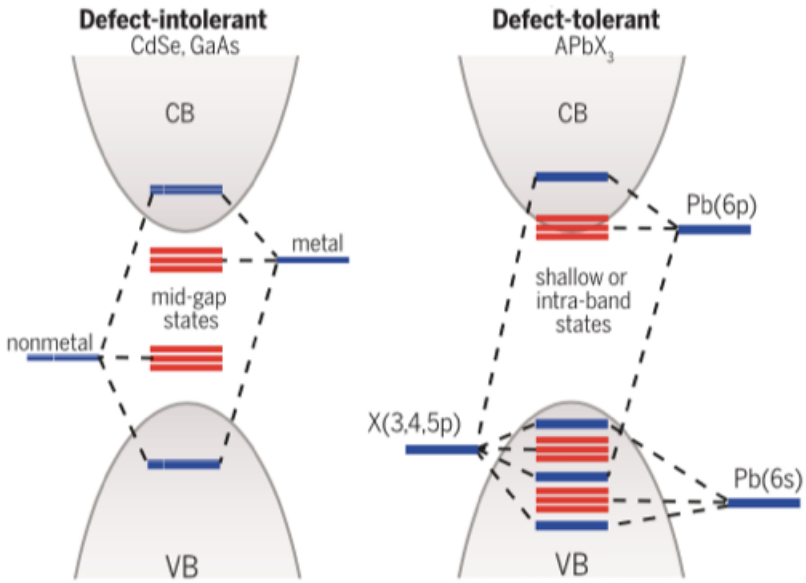


Figure 1.17 – Tolérance aux défauts des matériaux pérovskites. Schéma de structure électronique, sous forme de diagramme d'orbitales moléculaires, de semi-conducteurs conventionnels (comme CdSe, GaAs, InP) (gauche) et de semi-conducteurs pérovskites $APbX_3$ (droite). Reproduit de la littérature[82]

de dimensionnalité en utilisant des structures quasi-2D ou 0D[85].

1.3.2 Les pérovskites quasi-2D

Les pérovskites quasi-2D, aussi appelées pérovskites à phase de Ruddlesden-Popper (RPP) ou pérovskites à puits quantiques multiples (MQWs pour *Multi-Quantum Wells*), sont une classe de pérovskites dont la dimension est intermédiaire entre les pérovskites 3D et bi-dimensionnelles (2D), impliquant des propriétés légèrement différentes. Ici nous détaillerons les propriétés particulières de ces pérovskites quasi-2D car elles représentent une classe importante dans le développement des LEDs à base de pérovskites, comme évoqué plus haut.

1.3.2.1 Propriétés structurales

La formule générale des pérovskites quasi-2D est $(A')_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, A étant un cation monovalent (comme MA^+, FA^+ ou Cs^+), et A' un cation organique volumineux et isolant, généralement composé d'un groupe alkyl et d'une fonction terminale ammonium, et jouant le rôle d'espaceur des feuillets d'octaèdres inorganiques $[BX_6]^{4-}$. La structure quasi-2D est formée en ajoutant dans la structure 3D une certaine quantité de ces cations volumineux, c'est-à-dire des cations de taille trop importante pour s'insérer dans l'interstice formé par 8 octaèdres inorganiques et ne respectant donc pas le facteur de Goldschmidt. Cela force la structure 3D à se scinder en feuillets d'octaèdres inorganiques séparés par ces cations volumineux. Les cations volumineux les plus couramment utilisés sont, entre autres, le butylammonium $C_4H_9NH_3^+$ (BA^+), le phényléthylammonium $C_6H_5C_2H_4NH_3^+$ (PEA^+) ou phénylméthylammonium $C_6H_5CH_2NH_3^+$ (PMA^+), le naphthyl-méthylammonium $C_{10}H_7CH_2NH_3^+$ (NMA^+), et leurs dérivés (fluorés par exemple).

Le schéma de la Figure 1.18 illustre par exemple la formation de la pérovskite quasi-2D $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ à partir de la pérovskite 3D MAPI, dont la structure cristallographique est

85. Young-hoon Kim et al. *Advanced Materials*. P. 1-28, 2018.

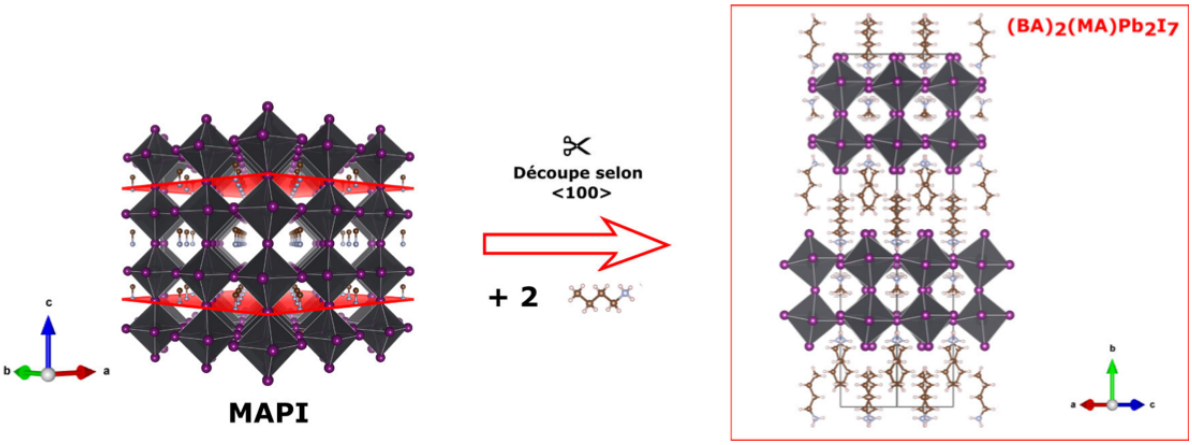


Figure 1.18 – Schéma illustrant la formation de la pérovskite quasi-2D $(BA)_2(MA)Pb_2I_7$ à partir de la pérovskite 3D MAPI. Reproduit de la littérature[86]

représentée à gauche du schéma[86]. On peut imaginer un découpage entre deux couches d'octaèdres PbI_6 dans la direction <100>, formant un réseau 2D de doubles feuillets d'octaèdres liés par cinq de leurs sommets. Entre ces doubles couches de feuillets inorganiques s'intercale une double couche de molécules de BA^+ afin d'assurer la neutralité électronique.

En faisant varier le ratio entre les précurseurs, ils est possible d'ajuster la valeur de n, qui correspond en fait au nombre de feuillets inorganiques insérés entre les grands cations (Figure 1.19) : lorsque n vaut 1, on obtient une pérovskite 2D ; pour $n = \infty$, la pérovskite est tri-dimensionnelle. Ainsi, on peut obtenir une grande variété de structures électroniques et donc de propriétés optoélectroniques, et l'ajustement précis du ratio des précurseurs et de la valeur de n sont d'une importance majeure pour l'obtention de PeLEDs efficaces.

1.3.2.2 Propriétés optoélectroniques

Confinement quantique et diélectrique

Les pérovskites quasi-2D sont parfois dénommées pérovskites MQWs car elles forment des structures de puits quantiques, dans lesquelles les feuillets de $[BX_6]^{4-}$ agissent comme des puits de potentiel dont la largeur et le bandgap sont définis par la valeur de n, et les larges cations jouent le rôle de barrière de potentiel, leur rayon ionique déterminant la largeur de la barrière (illustration au bas de la Figure 1.19). La barrière de potentiel est formée par les niveaux HOMO (plus haute orbitale occupée) et LUMO (plus basse orbitale vacante) des molécules organiques dont la différence d'énergie (entre 5 et 6 eV) est typiquement très grande devant la valeur d'E_g de la partie inorganique (environ 2,4 eV par exemple pour une pérovskite à base de PbI_2). C'est cette succession de puits de potentiel séparés par des barrières qui forme la structure de puits quantiques multiples et qui induit des effets de confinement quantique. Dans ce système, la fonction d'onde électronique est confinée à l'intérieur des feuillets d'octaèdres inorganiques. Il est ainsi possible de moduler ce confinement simplement en ajustant la valeur de n.

En plus du confinement quantique, la nature organique de la barrière induit également un effet de confinement diélectrique. La partie organique de la pérovskite possède en moyenne une constante

86. Ferdinand Ledee. « Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière ». Thèse de doct. Université Paris-Saclay, 2018.

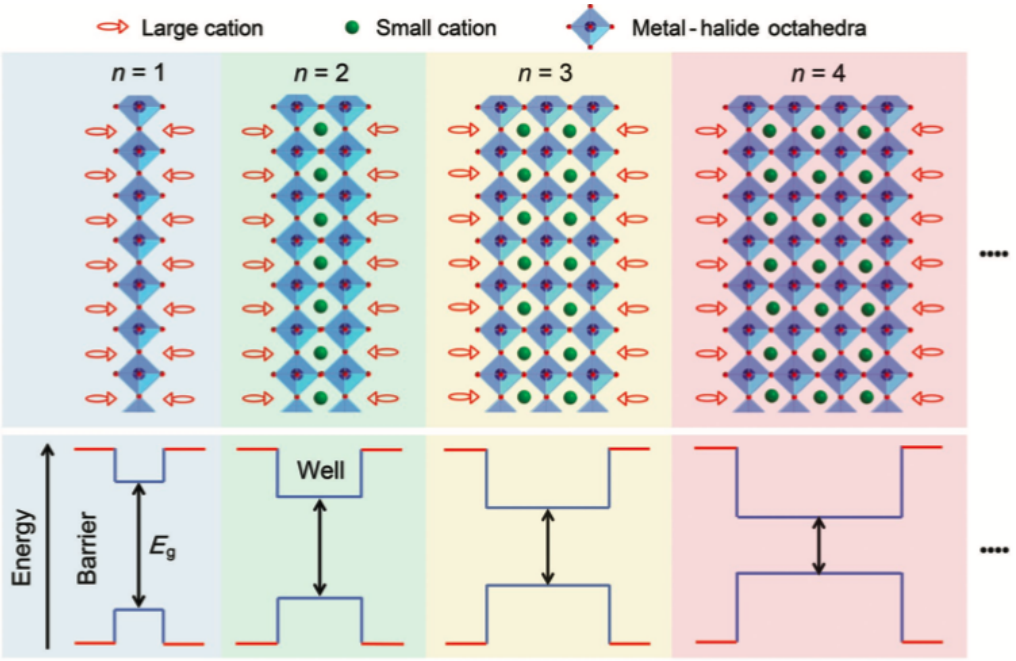


Figure 1.19 – Illustration schématique des arrangements cristallographiques en fonction de la valeur de n des pérovskites quasi-2D de formule $(A')_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, ainsi que la structure électronique sous forme de puis quantiques qu'elles impliquent. Reproduit de la littérature[87]

diélectrique trois fois inférieure à celle de la partie inorganique[88]. L'effet de confinement diélectrique est ainsi induit par l'augmentation de l'interaction coulombienne entre les charges due à cette différence de constantes diélectriques. Cela provoque un confinement encore plus important de la fonction d'onde électronique à l'intérieur des couches inorganiques, et une augmentation notable de l'énergie de liaison de l'exciton comme nous le verrons par la suite.

Par ailleurs, bien qu'en théorie la valeur de n dans la composition définisse la dimension de la pérovskite quasi-2D, il a été montré que le dépôt d'une couche mince par voie liquide aboutit à la formation spontanée de structures MQWs consistant en un mélange de phases pérovskites ayant différents n et différents bandgaps[38]. M. Yuan *et al.* ont observé qu'il existe une "cascade" de charges et/ou d'énergie depuis les phases à faible n (bandgap élevé) vers les phases à n élevé (bandgap faible), et les recombinaisons radiatives se produisent alors majoritairement dans les phases à bandgap faible[37] (Figure 1.20[89]). Initialement le transfert d'énergie fut considéré comme le mécanisme principal ; cependant certains travaux ont affirmé que le transfert de charges serait plus important que le transfert d'énergie[90]. Dans tous les cas, le processus de transfert des puits quantiques à bandgap élevé vers ceux à bandgap faible est rapide et efficace, impliquant ainsi une localisation et une accumulation des porteurs de charges dans les puits quantiques de faible énergie. Par conséquent, les recombinaisons non-radiatives induites par les pièges peuvent être réduites et des PLQY élevés peuvent être obtenus[87]. Ce sont ces propriétés particulières qui ont permis d'obtenir dès 2016 des EQE supérieures à 10 % en utilisant des pérovskites quasi-2D[38,91].

88. Teruya Ishihara et al. *Phys. Rev. B.* P. 11099-11107, 1990.
38. Nana Wang et al. *Nature Photonics.* P. 1-7, 2016.
37. Mingjian Yuan et al. *Nature Nanotechnology.* P. 872-877, 2016.
89. Tze Chien Sum et al. *The Journal of Chemical Physics* , 2020.
90. Ping Chen et al. *Nano Energy.* P. 615-622, 2018.
87. Lu Cheng et al. *Advanced Materials.* P. 1-9, 2019.
91. Zhengguo Xiao et al. *Nature Photonics.* P. 1-8, 2017.

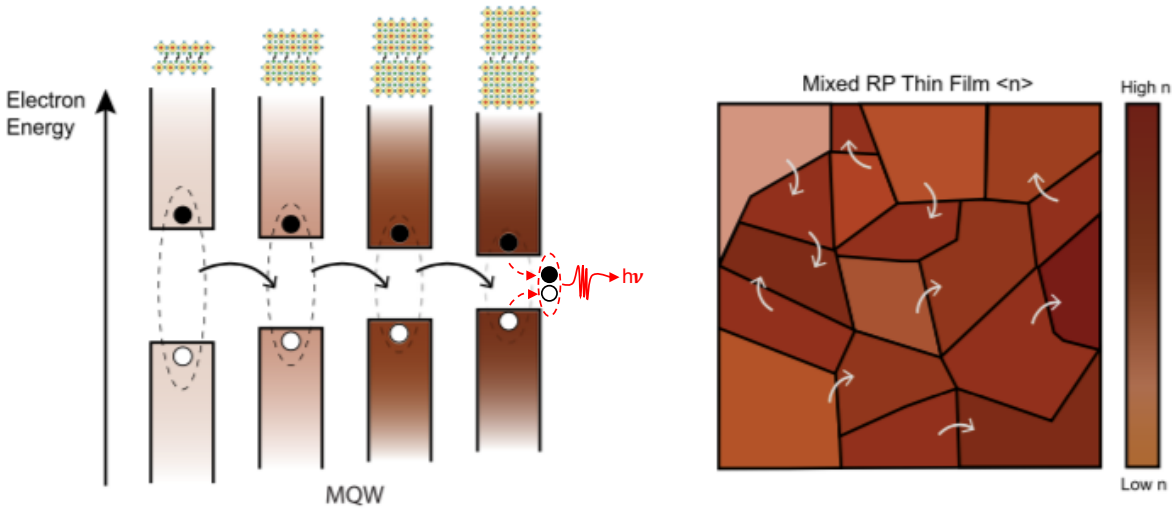


Figure 1.20 – Illustration énergétique (gauche) et spatiale (droite) de la cascade d'énergie ayant lieu entre phases de différents n dans les pérovskites quasi-2D. Adapté de la littérature[89]

Énergie de liaison - mobilité

Le mérite des pérovskites quasi-2D est qu'elles tirent parti des avantages des structures 2D et 3D. À l'inverse des pérovskites 3D présentant une faible valeur d'E_b (10-60 meV), dans les pérovskites 2D l'interaction coulombienne entre un trou et un électron est améliorée en raison du confinement quantique et diélectrique, leur procurant des valeurs d'E_b élevées, autour de 200-500 meV. Les valeurs d'E_b des pérovskites quasi-2D sont intermédiaires entre celles des 3D et 2D, environ 100-200 meV. Ces valeurs relativement élevées d'E_b confèrent aux pérovskites quasi-2D des PLQY élevés. Cependant, le caractère isolant des cations organiques de grande taille limite le transport des charges entre les électrodes et la couche active. En effet, bien qu'il soit difficile de comparer précisément les valeurs de mobilités des porteurs de charges en fonction des systèmes, notamment à cause de la variété des méthodes de mesure utilisées, des mobilités globalement inférieures avec les pérovskites 2D et quasi-2D ont été observées comparées aux 3D[92]. Ainsi, pour la fabrication de PeLEDs à base de pérovskites quasi-2D, il est important de trouver un compromis entre un bon confinement des excitons pour obtenir des PLQY élevés et une conductivité électrique suffisante pour injecter efficacement les charges depuis les électrodes[93].

Stabilité

Il a également été démontré que ces structures quasi-2D permettent une amélioration de la stabilité des films et donc une meilleure stabilité des dispositifs. En effet, grâce principalement à l'inclusion des cations organiques volumineux, la résistance à l'humidité et la stabilité thermique sont améliorées tandis que la migration des ions est réduite, ce qui a permis dans certains cas d'augmenter la durée de vie des pérovskites quasi-2D comparé aux équivalents 3D de deux ordres de grandeur[87]. L'équipe de M.K. Nazeeruddin a par exemple rapporté des cellules solaires à base de pérovskite quasi-2D protégées par une couche hydrophobe dont le rendement photovoltaïque de 12 % est stable pendant plus de 10 000 h d'illumination continue[94] ; cela représente une avancée majeure par rapport à la stabilité des meilleures cellules solaires pérovskites 3D qui ne dépassent pas les 2 000 h sous

92. Laura M. Herz. *ACS Energy Letters*. P. 1539-1548, 2017.
93. Zhibin Wang et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1804187, 2018.
94. G Grancini et al. *Nature Communications*. P. 15684, 2017.

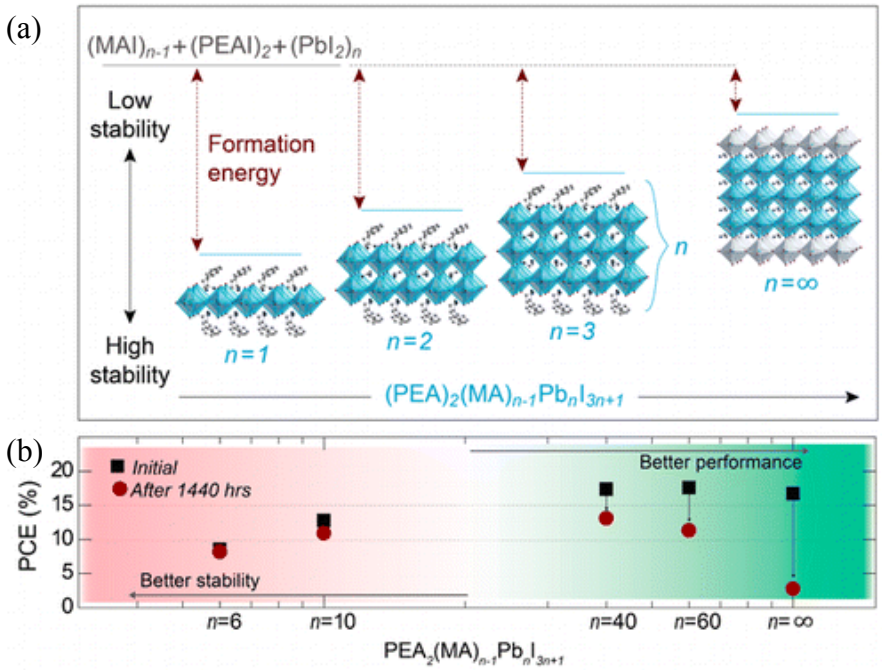


Figure 1.21 – Stabilité de la pérovskite quasi-2D $PEA_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$. (a) Énergie de formation calculée par une méthode ab initio (b) Illustration du compromis entre rendement de conversion photovoltaïque et stabilité. Reproduit de la littérature[97]

illumination[95]. L'origine exacte de cette stabilité accrue reste encore assez floue. Certaines équipes l'attribuent à l'hydrophobicité supérieure du cation organique volumineux des pérovskites quasi-2D comparé au petit cation des 3D[96]. D'autres l'attribuent à l'énergie de formation du cristal qui augmente lorsque la valeur de n diminue, conférant aux pérovskites 2D et quasi-2D une plus grande stabilité que les 3D[97] (Figure 1.21 (a)).

Cependant, il a été observé qu'une meilleure stabilité n'était pas forcément corrélée avec une bonne efficacité. En effet, Quan *et al.*[97] ont montré que les pérovskites quasi-2D de type $PEA_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ avec des n élevés, c'est-à-dire supérieurs à 40 voire tendant vers l'infini (correspondant à la phase 3D), présentaient les rendements de conversion photovoltaïque les plus élevés ; en revanche, la stabilité diminuait à mesure que n augmentait (Figure 1.21 (b)). À l'inverse, les pérovskites à faible n présentent une meilleure stabilité mais un rendement inférieur. Bien que cette baisse d'efficacité en diminuant n soit moins vraie dans le cas des LEDs où l'effet de confinement quantique et diélectrique induit par les pérovskites quasi-2D est particulièrement bénéfique, il est cependant important d'optimiser précisément la dimension des pérovskites quasi-2D pour obtenir à la fois une bonne efficacité et une bonne stabilité des dispositifs.

1.3.3 Défis associés

Jusqu'ici, les qualités principales des matériaux pérovskites pour l'optoélectronique ont été largement discutées, telles qu'un rendement interne pouvant être élevé, une bonne pureté de couleur permise par des bandes d'émission étroites, une bonne tolérance aux défauts, une bonne mobilité des porteurs de charge, ou encore un bandgap (et donc une couleur) ajustable aisément en modulant

95. Michael Saliba et al. *Energy Environ. Sci.* P. 1989-1997, 2016.
96. Duyen H Cao et al. *Journal of the American Chemical Society.* P. 7843-7850, 2015.
97. Li Na Quan et al. *Journal of the American Chemical Society.* P. 2649-2655, 2016.
97. Li Na Quan et al. *Journal of the American Chemical Society.* P. 2649-2655, 2016.

la composition des précurseurs. Cependant, certains problèmes relatifs aux pérovskites ralentissent l'amélioration des dispositifs et le déploiement commercial de ces technologies. Ces défis sont principalement la stabilité intrinsèque et extrinsèque des matériaux et des dispositifs, la toxicité induite par la présence de plomb, ainsi que la reproductibilité des résultats.

L'instabilité intrinsèque des matériaux pérovskites est principalement liée à la stabilité de la structure cristalline en fonction de la composition, à la migration des ions, et à l'instabilité spectrale dans les pérovskites à composition mixte due à la ségrégation des phases. Les causes d'instabilité extrinsèque proviennent d'une part de la grande sensibilité des pérovskites aux conditions extérieures telles que la température, l'atmosphère et notamment l'humidité et l'oxygène, ou l'exposition à la lumière ; d'autre part, les interactions aux interfaces avec les couches adjacentes à la pérovskite et la diffusion d'espèces métalliques jusqu'à la couche active sont des voies importantes de dégradation des performances[98]. Les solutions principalement adoptées pour améliorer la stabilité des pérovskites consistent entre autres à utiliser des structures quasi-2D, à substituer tout ou partie des précurseurs constituant la structure, à modifier les méthodes de préparation de la couche, à ajouter des additifs dans la composition, à modifier l'architecture des dispositifs et les couches adjacentes à la couche active, ainsi qu'à encapsuler les dispositifs[99,100]. Malgré tous ces efforts, la stabilité à long terme des dispositifs optoélectroniques est aujourd'hui relativement faible. Ainsi, tandis que la valeur T_{50} (temps nécessaire pour que la luminance d'un dispositif chute à 50 % de sa valeur initiale en fonctionnement constant) est généralement supérieure à 300 000 h pour les OLEDs, elle ne dépasse pas 250 h pour les PeLEDs pour l'instant[98,101].

Par ailleurs, la question de la toxicité de la pérovskite due à la présence de plomb dans la structure est sujette à débat actuellement. Bien que certains invoquent la réglementation régulant les quantités acceptables de plomb dans les dispositifs et la faible quantité de plomb nécessaire pour fabriquer un dispositif (inférieure à 5 mg pour un écran TV)[82], il est tout de même important de trouver des alternatives au plomb pour la synthèse de matériaux pérovskites. Plusieurs atomes peuvent remplacer l'ion Pb^{2+}, tels que l'étain Sn^{2+} ou le germanium Ge^{2+} (et dans une moindre mesure l'argent Ag^{+}, le bismuth Bi^{3+}, ou l'antimoine Sb^{3+})[80,102]. Cependant jusqu'ici les performances se sont révélées bien inférieures, les tailles de ces éléments étant moins optimales que celle du plomb, induisant des rendements de photoluminescence faibles. De plus, l'utilisation de Sn^{2+} est la plus prometteuse mais l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} limite son développement[103]. De nombreuses recherches visant à supprimer le plomb[104,105] ou à réduire sa proportion, par exemple en effectuant un mélange Pb^{2+}/Sn^{2+}[106,107], ont été effectuées dans les domaines des cellules solaires et des LEDs, mais l'effort doit être poursuivi pour lui trouver des remplaçants.

Enfin, la reproductibilité est un sujet rarement abordé dans les recherches sur les dispositifs optoélectroniques pérovskites, alors même que c'est une préoccupation importante, due notamment à la jeunesse de la technologie et aux compréhensions encore relativement faibles des mécanismes régissant ces matériaux. Pour pallier cette difficulté, l'équipe de M. Saliba a par exemple publié une étude décrivant de manière très détaillée les étapes nécessaires à la fabrication de cellules solaires

98. Himchan Cho et al. *Advanced Materials*. P. 1-24, 2018.
99. Bryan R Wygant et al. *Journal of the American Chemical Society*. P. 18170-18181, 2019.
100. Qingxia Fu et al. *Advanced Science*. P. 1-17, 2018.
101. Qi Dong et al. *Journal of Physics : Materials*. P. 012002, 2020.
82. Maksym V Kovalenko et al. *Science*. P. 745-750, 2017.
80. Samuel D Stranks et al. *Advanced Materials*. P. 1-11, 2018.
102. Min Chen et al. *Joule*. P. 1-13, 2018.
103. Hongyan Liang et al. *Advanced Science* , 2020.
104. Jia Sun et al. *Journal of Physical Chemistry Letters*. P. 1573-1583, 2018.
105. Zonglong Zhu et al. *Advanced Materials*. P. 1703800, 2018.
106. Dianxing Ju et al. *Chemistry of Materials*. P. 1556-1565, 2018.
107. Shuai Gu et al. *Advanced Materials*. P. 1907392, 2020.

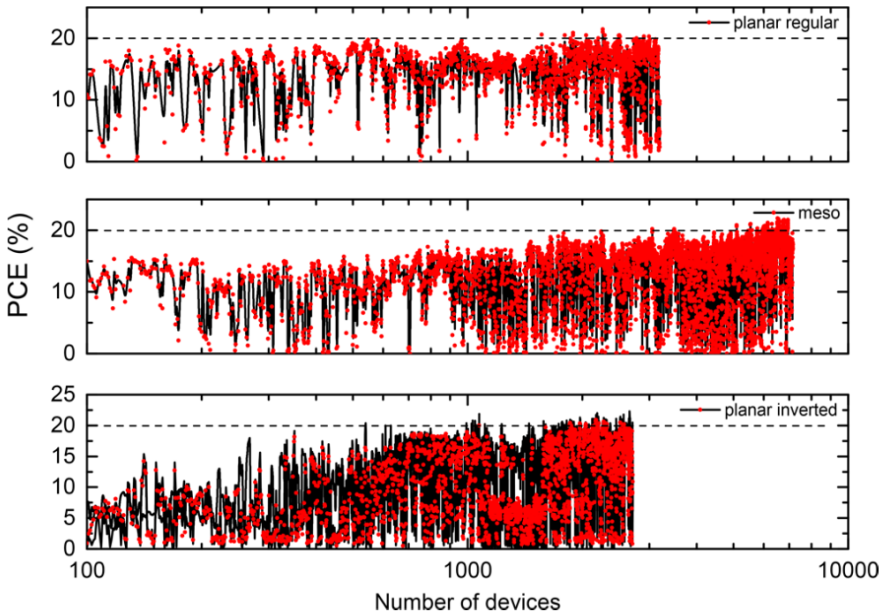


Figure 1.22 – Efficacité de conversion de puissance de cellules solaires en fonction des dispositifs fabriqués par ordre chronologique, pour des architectures planaire directe (haut), mésoporeuse (milieu) et planaire inverse (bas) enregistrées pendant 1,5-2 ans. Les lignes noires présentent les performances moyennes des lots ; les points rouges sont les cellules individuelles. Reproduit de la littérature[108]

pérovskites atteignant les 20 % de rendement de manière à faciliter la reproductibilité de leurs résultats par d'autres laboratoires, en exhortant les autres équipes à faire de même[108]. Ils ont également révélé la difficulté de fabriquer des cellules solaires pérovskites de manière reproductible, en enregistrant les performances de leurs dispositifs pendant 2 ans (Figure 1.22). Également, les différents standards de mesure en fonction des laboratoires est un problème pour la reproductibilité des résultats d'un laboratoire à un autre[109,110]. Ainsi, de manière à faciliter la comparaison des résultats, et de façon similaire aux domaines des OLEDs ou du photovoltaïque pérovskite par exemple, plusieurs groupes se sont associés pour proposer des procédures normées de caractérisation des PeLEDs, permettant de prendre en compte les caractéristiques spécifiques des semi-conducteurs pérovskites[111].

Pour conclure, plusieurs défis attendent les dispositifs pérovskites avant leur commercialisation et des travaux supplémentaires sont nécessaires pour proposer des solutions efficaces. Cependant, cette classe de matériaux pour l'optoélectronique étant relativement récente, on peut penser que dans quelques années la recherche aura permis de résoudre la plupart des difficultés mentionnées, comme cela a par exemple été le cas pour la stabilité des OLEDs[112]. Par ailleurs, un avantage majeur provient du fait que ces difficultés s'appliquent autant aux cellules solaires qu'aux LEDs, ce qui laisse à penser que les avancées dans les cellules solaires pourront s'adapter facilement aux dispositifs émetteurs, et inversement.

108. Michael Saliba et al. *Chemistry of Materials*. P. 4193-4201, 2018.
109. Henry J Snaith. *Nature Photonics*. P. 337-340, 2012.
110. Jeffrey A Christians et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. P. 852-857, 2015.
111. Miguel Anaya et al. *Nature Photonics*. P. 818-821, 2019.
112. Sebastian Scholz et al. *Chemical Reviews*. P. 8449-8503, 2015.

1.4 Contrôle de la couche active pérovskite - État de l'art

Depuis les premiers résultats prometteurs de l'utilisation de matériaux pérovskites pour les LEDs, les nombreux articles publiés ont mis en évidence l'importance du contrôle de la couche émettrice pour obtenir des PeLEDs efficaces. Dans cette partie, nous verrons les différents paramètres à prendre en compte pour fabriquer une couche optimale, et les stratégies disponibles permettant de modifier et améliorer la morphologie de ces films.

1.4.1 Méthodes de dépôt

Une des particularités des matériaux pérovskites, comparé aux semi-conducteurs organiques et inorganiques, est la cristallisation de la structure pendant la formation du film sur un substrat. Ainsi, l'étape de dépôt de la couche active est cruciale et il est nécessaire de la contrôler précisément pour obtenir la morphologie souhaitée. De nombreux protocoles ont été développés pour fabriquer des couches minces pérovskites, résultant en des morphologies diverses et variées. On peut globalement diviser ces protocoles en 2 voies distinctes : la voie liquide et la voie sèche. Dans la suite, nous détaillerons les différences majeures de ces deux voies, et nous aborderons les techniques de dépôt prometteuses pour la commercialisation de dispositifs pérovskites.

1.4.1.1 Voie liquide

Dans la voie liquide, rendue possible par la bonne solubilité des précurseurs pérovskites, les sels de précurseurs (par exemple l'iodure de méthylammonium MAI et l'iodure de plomb PbI_2 pour la MAPI), initialement sous forme de poudres, sont dissous ensemble ou séparément dans un solvant aprotique polaire, généralement le N,N-diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). Puis différentes méthodes peuvent être utilisées pour appliquer la (les) solution(s) sur le substrat et former un réseau cristallin pérovskite.

La technique d'enduction centrifuge, aussi appelée "dépôt à la tournette" ou "spin-coating en une étape" et couramment abrégée en *spin-coating*, est la méthode la plus répandue à l'échelle du laboratoire pour fabriquer des films pérovskites, du fait de sa mise en place aisée et du faible coût des équipements nécessaires. Elle consiste à déposer une goutte de la solution de précurseurs pérovskites sur le substrat avant de faire tourner l'échantillon à une vitesse rapide ($> 1\,000$ tours par minute) afin que la solution de précurseurs s'étale par effet centrifuge de manière homogène à la surface et que le solvant s'évapore pour obtenir la cristallisation de la pérovskite sous forme de couche mince, comme illustré sur la Figure 1.23[58]. La cristallisation de la pérovskite est finalisée après un recuit thermique sur une plaque chauffante pour éliminer totalement le solvant.

C'est donc une technique simple pour débuter dans la fabrication de couches minces pérovskites. Cependant, cette technique est sensible aux conditions expérimentales, telles que le temps et la température de recuit[113,114], la concentration de la solution[115] et la composition en précurseurs[116,117], qu'il est donc nécessaire de contrôler précisément car ces paramètres vont influencer la vitesse d'évaporation du solvant et ainsi impacter la cinétique de cristallisation de la pérovskite. De plus, il est courant d'obtenir des films avec une faible couverture du substrat avec cette méthode en l'état[118] : c'est la raison pour laquelle la méthode de spin-coating en une étape seule est aujourd'hui peu utilisée. Diverses solutions peuvent être apportées pour contrer ces problèmes, comme l'utilisation de plusieurs

113. Giles E. Eperon et al. *Advanced Functional Materials*. P. 151-157, 2014.
114. Amalie Dualeh et al. *Advanced Functional Materials*. P. 3250-3258, 2014.
115. Yanfeng Miao et al. *Nature Communications*. P. 1-7, 2019.
116. Yixin Zhao et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. P. 9412-9418, 2014.
117. Qi Wang et al. *Energy Environ. Sci.* P. 2359-2365, 2014.
118. Dewei Huang et al. *J. Mater. Chem. A*. P. 22420-22428, 2019.

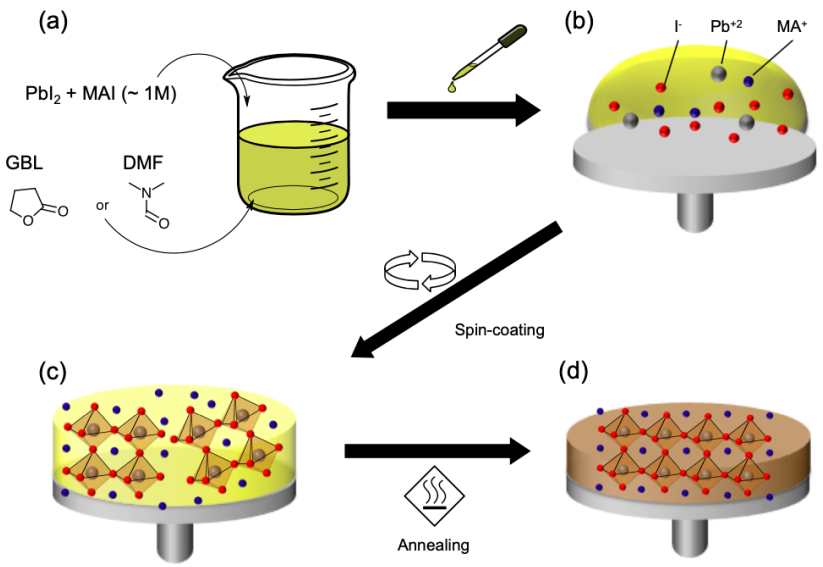


Figure 1.23 – Illustration de la méthode de spin-coating en une étape pour la fabrication de couche mince de MAPI. (a) Dissolution des précurseurs dans un solvant. (b) Dépôt d'une goutte sur le substrat. (c) Phase intermédiaire après spin-coating. (d) Phase cristallisée après recuit. Reproduit de la littérature[58]

rampes de rotation pour aider à l'adhésion du film sur le substrat, ou la modification de la composition en solvants, comme nous le verrons par la suite.

Une autre méthode par voie liquide couramment utilisée, notamment dans le domaine des cellules solaires[119], est le spin-coating en deux étapes, décrite à la Figure 1.24. La différence majeure avec le spin-coating en une étape est que les précurseurs sont dissous séparément, généralement PbI_2 dans DMF et MAI dans l'isopropanol (IPA), dans le cas de la MAPI, et vont donc être déposés séparément. Ainsi, (a) la solution de PbI_2 est d'abord déposée par spin-coating sur le substrat, puis (b) la solution de MAI est étalée dessus par un deuxième spin-coating. Le MAI diffuse alors dans la couche de PbI_2 (c) pour former la structure pérovskite MAPI, processus facilité par un recuit thermique (d). La couche de MAI peut également être obtenue en plongeant le substrat supportant la couche de PbI_2 dans un bain de solution de MAI[120]. Cette méthode en deux étapes tire profit de la plus grande facilité d'obtenir un film de PbI_2 lisse comparé au film de MAPI. Cependant, plusieurs problèmes inhérents à cette méthode rendent difficile la fabrication de films pérovskites de haute qualité, comme la dilatation volumique, la présence de PbI_2 résiduel ainsi que la tension mécanique observée dans la structure[121].

D'autres méthodes par voie liquide ont été proposées, mais elles impliquent généralement une complexification de la mise en oeuvre[122]. Par ailleurs, certaines méthodes sont prometteuses pour la fabrication à grande échelle et la commercialisation des pérovskites, notamment dans le cadre de l'électronique flexible et imprimée, comme par exemple l'enduction par couchage (*blade-coating* en anglais)[123,124] ou l'impression via différentes méthodes rendant notamment possible la fabrication en

119. A Bahtiar et al. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. P. 012037, 2017.
120. Amita Ummadisingu et al. *Science Advances*. P. 1-10, 2018.
121. Xiaobing Cao et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. P. 7639-7654, 2019.
122. Ashish Dubey et al. *J. Mater. Chem. A*. P. 2406-2431, 2018.
123. Mengjin Yang et al. *Nature Energy*. P. 1-9, 2017.
124. Sri Ganesh R Bade et al. *ACS Nano* , 2015.

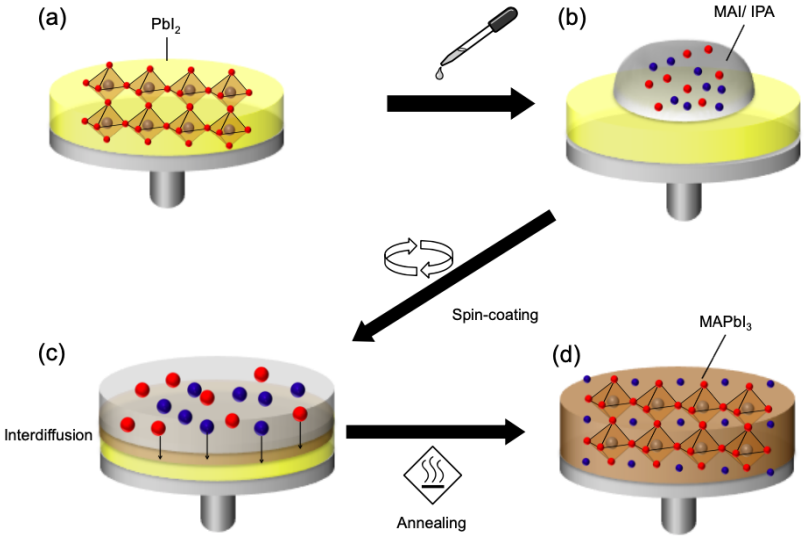


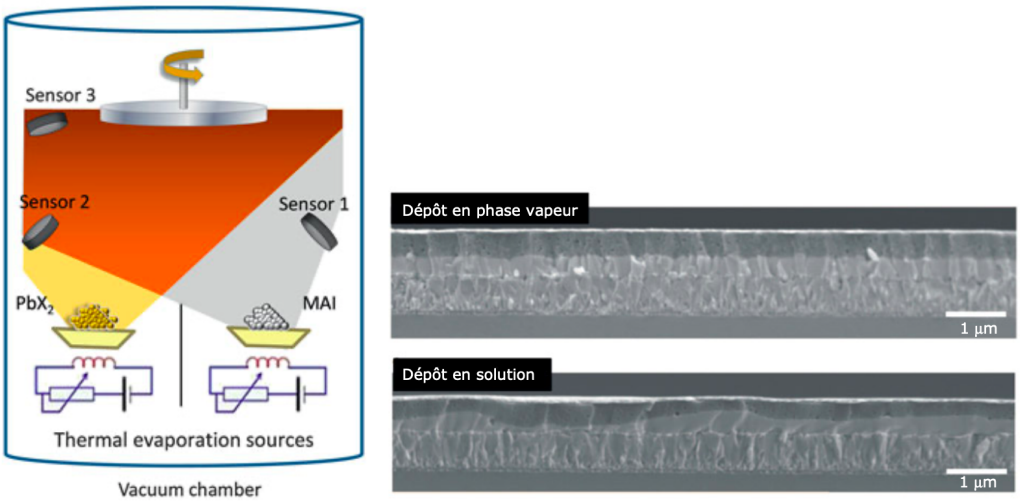
Figure 1.24 – Illustration de la méthode de spin-coating en deux étapes pour la fabrication de couche mince de MAPI. (a) Dépôt de la solution de PbI_2 pour former un film ; (b) Dépôt d'une goutte de MAI dans IPA sur la couche de PbI_2 ; (c) Phase intermédiaire après spin-coating de MAI avec un début de diffusion de MAI dans PbI_2 ; (d) Phase cristallisée après recuit. Reproduit de la littérature[58]

rouleau à rouleau (*roll-to-roll*)[125,126].

1.4.1.2 Voie sèche

La deuxième grande voie pour fabriquer des couches minces de pérovskite est la voie sèche, dans laquelle les précurseurs sont déposés en phase vapeur. Cette technique a été employée avec succès pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques à base de pérovskites[127-129]. Une des méthodes les plus courantes est la co-évaporation sous vide avec double source, méthode explorée dès les premières études sur les pérovskites 2D[130] et largement développée pour le dépôt de petites molécules organiques dans le cadre de l'électronique organique, en particulier pour les OLEDs[131,132]. En général, les films pérovskites sont préparés dans une chambre à vide poussé (10^{-5} - 10^{-6} mbar), dans laquelle les précurseurs sont chargés dans des creusets séparés et chauffés à leur température de sublimation respective (Figure 1.25a). La stœchiométrie et l'épaisseur du film sont contrôlées par des microbalances à quartz, permettant de suivre à la fois la vitesse de sublimation des matériaux individuels et la croissance générale du composé pérovskite. Cette technique fournit des avantages importants pour la cristallisation de films pérovskites de haute qualité, parmi lesquels : la possibilité de se passer de recuit thermique et de chauffage du substrat, particulièrement intéressant pour l'utilisation de substrats flexibles[133] ; la possibilité d'obtenir des films de grande qualité grâce à l'environnement de vide poussé et la sublimation des précurseurs ; le contrôle aisé de l'épaisseur ; une très bonne homogénéité des couches (Figure 1.25b) ; la capacité de déposer plusieurs couches successivement, plus compliqué en utilisant la voie liquide. Cependant, les propriétés différentes des précurseurs peuvent rendre difficile

125. Antonio Abate et al. *Chemistry a European Journal*. P. 1-19, 2017.
126. Wei Zi et al. *Journal of Energy Chemistry*. P. 971-989, 2018.
127. Mingzhen Liu et al. *Nature*. P. 395-398, 2013.
128. Luis K. Ono et al. *Journal of Materials Chemistry A*. P. 6693-6713, 2016.
129. Po Shen Shen et al. *APL Materials* , 2016.
130. Masanao Era et al. *Chemistry of Materials*. P. 8-10, 1997.
131. Tatsuo Mori et al. *Journal of Physics D : Applied Physics*. P. L65-L69, 1999.
132. I Cayrefourcq et al. *Chimie et technologies de l'information*. Chimie et. EDP Sciences, 2014. P. 190-191.
133. Olga Malinkiewicz et al. *Nature Photonics*. P. 128-132, 2014.



(a) (b)

Figure 1.25 – (a) Schéma représentant la chambre de co-évaporation sous vide, utilisant dans ce cas PbX_2 (X = I, Cl) et MAI comme précurseurs. La vitesse de dépôt et de chaque précurseur et l'épaisseur sont suivies par des microbalances à quartz. Reproduit de la littérature[135] (b) Image MEB en coupe d'une cellule solaire à base de pérovskite évaporée et de pérovskite déposée par spin-coating en une étape. Reproduit de la littérature[127]

le contrôle de la stœchiométrie de la pérovskite, notamment à cause de la pression de vapeur élevée du MAI[134]. De plus la nécessité de vide poussé implique des coûts de fabrication relativement élevés, comparé à la voie liquide. Malgré ces limitations, l'évaporation sous vide est aujourd'hui une des solutions envisagées pour la commercialisation de cellules solaires pérovskites[29]. Dans ce projet de thèse nous avons fait le choix de ne pas utiliser cette voie de dépôt, celle-ci étant plus complexe à mettre en œuvre que la voie liquide.

1.4.2 Ingénierie de solvants

Nous avons vu précédemment que le dépôt de la couche pérovskite sur un substrat est une étape cruciale pour la fabrication de films pérovskites de haute qualité. Notamment, pour les dépôts en voie liquide, la cristallisation se produit au cours de l'évaporation du solvant de la solution lorsque les précurseurs interagissent pour former la structure pérovskite. Ainsi, le choix du solvant est prépondérant puisque ses propriétés affectent directement les cinétiques de cristallisation via l'évaporation et les interactions avec les précurseurs, qui auront des conséquences sur la qualité du film et *in fine* sur les dispositifs.

Par ailleurs, il est possible d'ajuster la composition en solvants en mélangeant plusieurs solvants différents, permettant d'influer sur les cinétiques de cristallisation. Nous verrons par la suite les différents solvants utilisés, et nous évoquerons les mécanismes mis en jeu et les implications sur les films. D'autre part, nous détaillerons une stratégie très largement adoptée pour améliorer la cristallisation de la pérovskite : l'ajout d'un anti-solvant. Concernant le dépôt, nous nous focaliserons ici sur la méthode de spin-coating en une étape car c'est la méthode la plus courante et utilisée dans le cadre de cette thèse.

134. Jorge Ávila et al. *Joule*. P. 431-442, 2017.
29. Andy Extance. *Nature*. P. 429-432, 2019.

1.4.2.1 Mélange de solvants - ajustement de composition

Comme évoqué plus haut, généralement les précurseurs pérovskites sont dissous dans des solvants polaires tels que le DMF ou le DMSO et la solution résultante est déposée sur le substrat pour former le film pérovskite, suivi d'un recuit thermique pour terminer la cristallisation. Cependant, les films résultants présentent couramment des morphologies en forme d'aiguilles (*needlelike*) avec une couverture incomplète du substrat, due à la croissance rapide et le faible taux de nucléation des cristaux pérovskites[136].

Une stratégie possible est alors de mélanger plusieurs solvants, dont les propriétés différentes telles que le point d'ébullition, la pression de vapeur, ou la viscosité de la solution résultante permettent de modifier les cinétiques de cristallisation pour obtenir des films de haute qualité[123,137]. Par exemple, le plus haut point d'ébullition du DMSO comparé au DMF ralentit la cristallisation et augmente ainsi la taille des grains (propice au bon fonctionnement des cellules solaires), tout en réduisant la distribution des phases des pérovskites à faible dimensionnalité[138].

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer les phénomènes régissant la cristallisation en solution. Les chercheurs ont montré que, les solvants aprotiques polaires pouvant se comporter comme des bases de Lewis, ils ont la possibilité de former des adduits avec le précurseur à base de plomb, comme le PbI_2. Si l'on prend l'exemple d'un mélange de solvants DMF:DSMO, le DMF agit comme solvant mère pour dissoudre les précurseurs, grâce à une faible basicité de Lewis, et le DMSO forme l'adduit avec les précurseurs[139,140]. La formation d'adduit permet de ralentir la cristallisation et donc d'améliorer la qualité des films et les performances des dispositifs. De nombreux couples de solvants ont par la suite été testés, en les sélectionnant parmi le DMF, DMSO, N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), γ-butyrolactone (GBL), tetrahydrothiophene 1-oxide (THTO), dimethylacetamide (DMA), hexamethylphosphoramide (HMPA) entre autres[139,141,142]. Cette stratégie a ainsi permis d'obtenir des films de haute qualité avec des rendements de conversion des dispositifs photovoltaïques approchant ou dépassant les 20 %[143,144].

Bien que la capacité de la base de Lewis à se coordiner et solvater Pb par interaction Pb-O ait été privilégiée pour expliquer le choix des solvants à utiliser[145], certains résultats non concordants ont amené les chercheurs à explorer d'autres règles de sélection des bases de Lewis[146]. Lee *et al.* ont par exemple obtenu des meilleures performances en utilisant comme base de Lewis le NMP, alors même que ce solvant a une plus faible interaction avec Pb que DMSO ; cependant il peut former des liaisons hydrogènes fortes avec le précurseur de formamidinium, ce qui permet de former des films de $FAPbI_3$ de haute qualité[147]. La recherche bat son plein pour tenter de définir des règles générales pour la sélection rationelle des solvants, mais celle-ci est encore largement empirique, notamment car elle dépend beaucoup des précurseurs utilisés, qui vont former des adduits plus ou moins facilement avec différents solvants. Il a par exemple été montré que le précurseur de PEA a une plus grande

136. Manda Xiao et al. *Angewandte Chemie International Edition.* P. 1-7, 2014.
123. Mengjin Yang et al. *Nature Energy.* P. 1-9, 2017.
137. Ranbir Singh et al. *Journal of Applied Physics.* P. 235302, 2017.
138. Meng Zhou et al. *Solar RRL.* P. 1-9, 2019.
139. Tae-Hee Han et al. *Nature communications.* P. 520, 2019.
140. Jin-Wook Lee et al. *Accounts of Chemical Research.* P. 311-319, 2016.
141. Nam Joong Jeon et al. *Nature Materials.* P. 897-903, 2014.
142. Xiaobing Cao et al. *ACS Applied Materials & Interfaces.* P. 32868-32875, 2017.
143. Tongyue Wu et al. *Journal of Power Sources.* P. 1-6, 2017.
144. Namyoung Ahn et al. *Journal of the American Chemical Society.* P. 8696-8699, 2015.
145. James Stevenson et al. *Chemistry of Materials.* P. 2435-2444, 2017.
146. Yimhyun Jo et al. *Advanced Materials Interfaces* , 2016.
147. Jin-Wook Lee et al. *Journal of the American Chemical Society.* P. 6317-6324, 2018.

interaction avec NMP qu'avec DMSO[148]. C'est pourquoi le ratio entre les solvants peut également varier énormément d'un article à l'autre : le ratio volumique DMF:DMSO conseillé peut par exemple aller de 93:7 à 3:7, selon les cas[138,149,150]. Il est donc nécessaire pour chaque système d'optimiser la composition en solvants de la solution de précurseurs pérovskites.

Une autre stratégie a été proposée pour modifier les cinétiques de cristallisation de la pérovskite et obtenir des films de bonne qualité : la méthode d'anti-solvant, détaillée dans la partie suivante.

1.4.2.2 Ajout d'anti-solvant

La méthode d'anti-solvant vise à améliorer la qualité des films pérovskites et la couverture du substrat pour obtenir des dispositifs optoélectroniques efficaces. Initialement utilisée dans de nombreuses applications telles que la fabrication de produits pharmaceutiques, de protéines, de nanoparticules ou encore de polymères, elle a récemment été implémentée avec succès pour la fabrication des matériaux et dispositifs pérovskites[151]. Elle repose sur la modification de la méthode de spin-coating en une étape, en ajoutant pendant le spin-coating de la solution de précurseurs pérovskites un solvant différent sur le film en rotation, en finissant par un recuit thermique comme dans la méthode en une étape, tel qu'illustré en Figure 1.26 (a). Cette méthode permet d'accélérer l'évaporation du solvant de la solution qui à son tour accélère la cristallisation de la pérovskite, et ainsi d'obtenir un film dense et uniforme[136]. Yu *et al.* ont également suggéré que l'anti-solvant pourrait passiver les sites vacants des cristaux pérovskites[152]. Surtout, un avantage considérable pour la réalisation de PeLEDs est la possibilité de réduire grandement la taille des grains pérovskites, ce qui améliore le confinement des charges et facilite les recombinaisons radiatives. En utilisant la méthode d'anti-solvant, l'équipe de T.W. Lee ont obtenu des grains de taille nanométrique, leur permettant une percée dans l'efficacité des PeLEDs, avec une valeur d'EQE de 8,5 % dès 2015[31] (Figure 1.8, page 11).

La nature de l'anti-solvant est choisie pour ne solubiliser ni les précurseurs ni la pérovskite elle-même. Actuellement, les plus courants sont le chlorobenzène, le toluène, et le diéthyl éther, bien que de nombreux différents solvants aient été testés, avec des résultats variables. Par exemple, l'équipe de P. Gao a testé également le p-xylène, le trifluorotoluène et le dichlorométhane, et a obtenu un rendement de conversion photovoltaïque maximum de 20,3 % avec le trifluorotoluène[153]. Ils en ont notamment conclu qu'un anti-solvant à haut point d'ébullition et bonne miscibilité avec les solvants de la solution est préférable.

Pour expliquer le rôle des solvants dans le contrôle de la morphologie des films pérovskites dans la méthode d'anti-solvant, il est possible d'utiliser le modèle de Lamer, habituellement utilisé pour décrire les processus de nucléation et croissance des cristaux[154]. Sur la Figure 1.27 (a) est représentée la courbe du modèle de Lamer, décrivant l'évolution de concentration de la solution de précurseurs pérovskites au cours du spin-coating. Le processus est divisé en trois phases : (I) phase de pré-nucléation, (II) phase de nucléation/croissance, (III) phase de croissance. Pendant la phase I, l'évaporation du solvant débute, mais aucun nucléus n'est généré car ils doivent surmonter une barrière d'énergie pour la nucléation. Dans la phase II, l'évaporation continue du solvant permet aux précurseurs en solution d'atteindre une concentration critique C_c à partir de laquelle les premiers

148. Yaeeun Han et al. *Advanced Materials Interfaces.* P. 1-10, 2019.
138. Meng Zhou et al. *Solar RRL.* P. 1-9, 2019.
149. Karsten Bruening et al. *J. Mater. Chem. A.* P. 18865-18870, 2018.
150. Huanxin Yue et al. *RSC Adv.* P. 8373-8378, 2019.
151. Subrata Ghosh et al. *Advanced Materials Interfaces.* P. 1-24, 2020.
136. Manda Xiao et al. *Angewandte Chemie International Edition.* P. 1-7, 2014.
152. Jae Choul Yu et al. *Nanoscale.* P. 2088-2094, 2017.
31. Himchan Cho et al. *Science.* P. 1222-1226, 2015.
153. S Paek et al. *Chemistry of Materials.* P. 3490-3498, 2017.
154. Jiawei Ng et al. *Advanced Functional Materials.* P. 4287-4294, 2010.

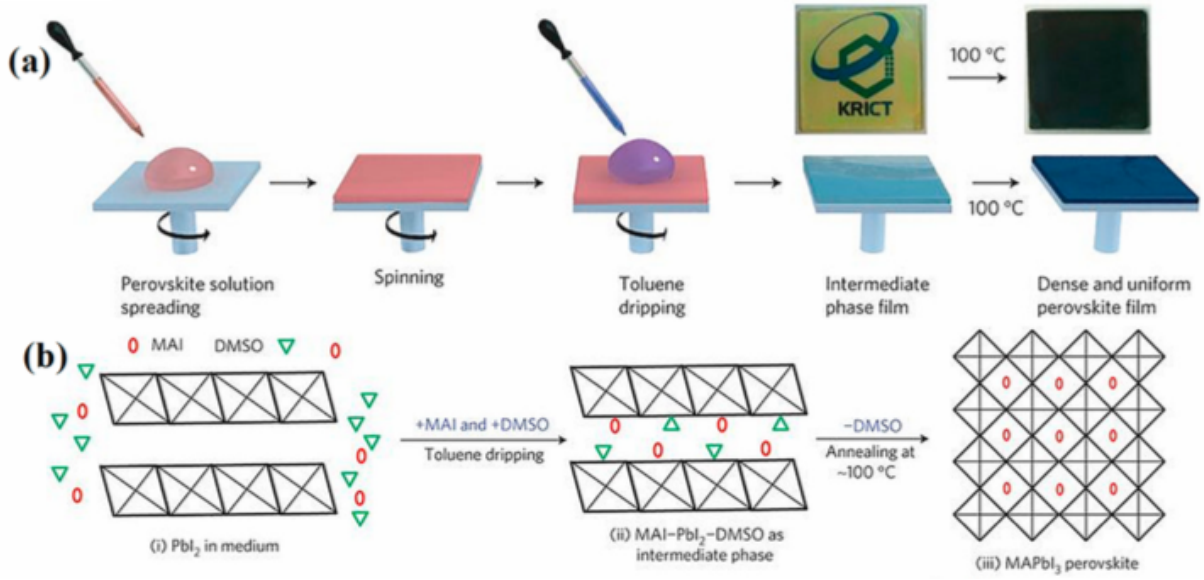


Figure 1.26 – (a) Illustration de la méthode d'anti-solvant pour la fabrication de films pérovskites (b) Schéma représentant les phases intermédiaires induites par ajout d'anti-solvant pour la formation de film pérovskite. Reproduit de la littérature[141]

nucléi se forment et la nucléation débute, suivie par la croissance de ces nucléi. Tandis que le solvant s'évapore, la concentration augmente et permet à d'autres nucléi de se former ; cependant il arrive un moment où, dû à la consommation de solutés pendant la nucléation, la concentration en solutés dans la solution diminue jusqu'à C_c, en-dessous de laquelle aucun nucléus n'est formé. Le système entre alors dans la phase III, et la croissance continue tant que la concentration est au-dessus de la concentration de saturation C_s.

Ainsi, dans la méthode de spin-coating en une étape usuelle, le solvant s'évaporant relativement lentement, lorsque le système atteint la concentration C_c quelques nucléi sont formés et croissent rapidement, ce qui fait rapidement diminuer la concentration en solutés jusqu'à C_c. Peu de nucléi sont donc créés et ont le temps de croître, résultant en un film présentant des larges grains et une couverture incomplète du substrat (Figure 1.27 (c)). À l'inverse, dans la méthode d'anti-solvant, l'ajout de l'anti-solvant dans la phase II de nucléation/croissance créé un état de supersaturation qui permet de maintenir plus longtemps la concentration de la solution au-dessus de C_c. Cette supersaturation permet la création de nombreux nucléi, ce qui limitera la croissance des grains dans la phase III (Figure 1.27 (b)). Finalement, le film obtenu, étant composé de nombreux grains de faible taille, est homogène et dense.

Souvent, cette méthode est utilisée en complément d'un mélange de solvants, comme discuté au paragraphe précédent. Jeon *et al.* ont proposé un mécanisme expliquant l'effet de l'anti-solvant sur la solution et la cristallisation, en utilisant un mélange GBL:DMSO comme solvant de solution de précurseurs de MAPI[141]. Comme illustré en Figure 1.26 (b), l'ajout d'anti-solvant (toluène) favorise l'extraction du solvant mère (dans ce cas, GBL), facilitant ainsi la formation d'une phase intermédiaire PbI_2-MAI-DMSO. La présence du DMSO retarde ainsi la réaction entre PbI_2 et MAI pour limiter la croissance des grains. Le solvant est finalement éliminé par recuit thermique pour former la structure pérovskite. Néanmoins, le temps d'addition de l'anti-solvant après démarrage du spin-coating doit être contrôlé précisément : selon les couples solvants/anti-solvants utilisés, la fenêtre de temps dans laquelle l'anti-solvant doit être ajouté pour obtenir des films de haute qualité peut être très courte (quelques

141. Nam Joong Jeon et al. *Nature Materials*. P. 897-903, 2014.

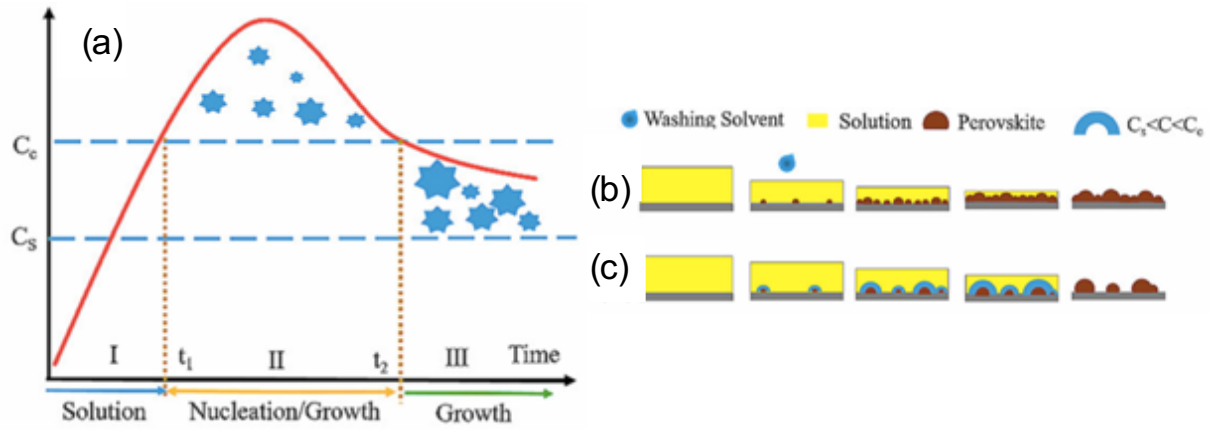


Figure 1.27 – (a) Courbe de Lamer : Évolution de concentration de la solution de précurseurs en fonction du temps. Illustration schématique de la nucléation/croissance des grains (b) avec et (c) sans anti-solvant. Reproduit de la littérature[121]

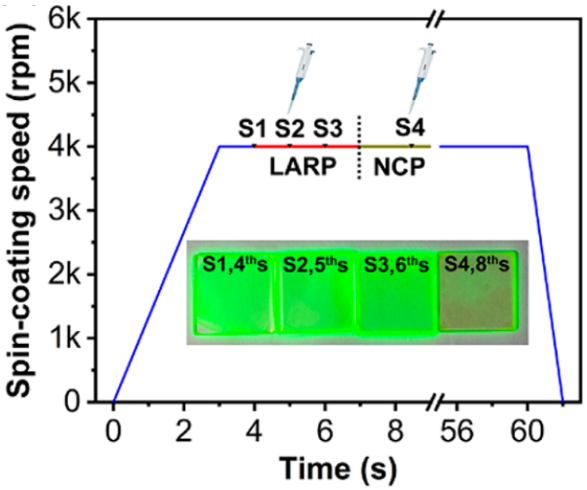


Figure 1.28 – Profil de la vitesse de spin-coating en fonction du temps. Photos de films pérovskites sous lumière UV obtenus avec différents temps d'ajout d'anti-solvant. Reproduit de la littérature[155]

secondes). Han *et al.*[155] ont par exemple montré qu'avec 2 secondes de différence dans l'ajout de l'anti-solvant, le rendement quantique de photoluminescence (PLQY) pouvait passer de 70-80 % à 20 % (Figure 1.28). L'ajout d'anti-solvant, étape généralement manuelle, peut donc être problématique pour la reproductibilité des résultats, car demandant beaucoup de pratique pour maintenir les paramètres constants tels que le débit d'injection, la direction, la vitesse, et surtout le temps d'injection.

De multiples modifications à cette méthode ont été proposées pour améliorer davantage la morphologie des matériaux pérovskites. Les approches utilisées sont généralement l'ajout d'additif dans l'anti-solvant, soit un solvant tel que le DMF[150] ou l'IPA[156], soit une molécule comme le phényléthylammonium dans le chlorobenzène[157] ou le 2,2',2"-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi) dans le chloroforme[31]. Il est également possible d'adapter cette méthode à des procédés de dépôt plus facilement applicables en industrie que le spin-coating, tels que le blade-

155. Dengbao Han et al. *ACS Nano.* P. 8808-8816, 2018.
150. Huanxin Yue et al. *RSC Adv.* P. 8373-8378, 2019.
156. Yafei Wang et al. *Nano Energy.* P. 616-625, 2017.
157. Seungjin Lee et al. *ACS Nano.* acsnano.7b09148, 2018.
31. Himchan Cho et al. *Science.* P. 1222-1226, 2015.

coating. Ainsi, Yang *et al.* ont proposé l'immersion du substrat dans l'anti-solvant après blade-coating, en ajustant la composition du solvant pour agrandir la fenêtre de contrôle de l'anti-solvant[123], tandis que l'équipe de C.J. Tassone a proposé un dépôt par blade-coating suivi d'un ajout d'anti-solvant par spray et un séchage à l'hélium[149].

1.4.3 Ajustement de stœchiométrie

Une autre stratégie très importante pour la fabrication de films pérovskites de bonne qualité est l'optimisation de la nature et du ratio des différents précurseurs pérovskites : notamment dans le domaine des cellules solaires, les meilleures efficacités ont été obtenues en mélangeant de nombreux éléments, comme l'utilisation de triples cations avec une composition de type $MA_xFA_yCs_{1-x-y}Pb(I_zBr_{1-z})_3$, avec x, y et z compris entre 0 et 1[95,158], voire même l'ajout dans la composition précédente de rubidium (Rb)[159]. Ces compositions améliorent la stabilité thermique, sont moins sensibles aux conditions de fabrication, et permettent l'optimisation du bandgap, paramètre de première importance pour les cellules solaires et les LEDs. La modification du bandgap est due à l'expansion ou rétraction du réseau cristallin en modifiant la taille des atomes impliqués dans la structure et donc les interactions entre atomes dans le cristal, ainsi qu'à des transitions entre polymorphes induites par les différents cations utilisés. L'utilisation de triples cations dans le domaine des LEDs est plus rare[160,161], notamment car les exigences sont différentes. Tandis que dans les cellules solaires, les recherches se focalisent sur un bandgap assez faible pour pouvoir absorber le maximum de rayonnement du soleil, le bandgap des PeLEDs va principalement influer sur la longueur d'onde d'émission (et donc la couleur) des dispositifs. Ainsi, peu de groupes travaillent sur un mélange d'un grand nombre d'atomes pour l'émission de lumière, préférant généralement se concentrer sur une couleur en particulier. Néanmoins, beaucoup de recherches sur la modification du cation et l'optimisation du ratio des précurseurs ont été effectuées avec succès.

Il a ainsi été montré que le remplacement du cation MA^+, très utilisé dans les cellules solaires notamment dans la MAPI, par des cations de FA^+, Cs^+ et Rb^+ ou une combinaison de ces cations permettait d'améliorer la stabilité structurale et les propriétés photophysiques des pérovskites[162]. Par exemple, Li *et al.* ont montré que l'insertion de Cs^+ et Rb^+ dans la structure de $FAPbI_3$ permettait d'obtenir une PeLED avec une EQE de 15,8 %, tout en augmentant significativement la stabilité opérationnelle[163]. La modification de l'halogénure, quant à elle, est principalement utilisée pour modifier le bandgap et ainsi la couleur d'émission de la pérovskite, comme discuté plus haut[76]. Enfin, il est possible de remplacer le cation de Pb^{2+} par d'autres cations comme nous l'avons mentionné dans la section 1.3.3 , principalement dans le but d'éviter la toxicité de ce cation, avec jusqu'ici des résultats bien inférieurs à ceux des pérovskites à base de plomb.

Le contrôle précis de la stœchiométrie de la solution, c'est-à-dire du ratio entre les précurseurs, est un autre paramètre à prendre en compte pour la formation de pérovskites hautement cristallisées. En général, les solutions de précurseurs pérovskites sont préparées avec un ratio stœchiométrique ($AX:PbX_2 = 1:1$). Cependant Cho *et al.* ont montré qu'un léger excès de MABr dans la composition $MABr:PbBr_2$ permettait d'empêcher la formation de Pb métallique qui peut causer l'extinction

123. Mengjin Yang et al. *Nature Energy.* P. 1-9, 2017.
149. Karsten Bruening et al. *J. Mater. Chem. A.* P. 18865-18870, 2018.
95. Michael Saliba et al. *Energy Environ. Sci.* P. 1989-1997, 2016.
158. Yong Sun et al. *Scientific Reports.* P. 46193, 2017.
159. Michael Saliba et al. *Science.* P. 206-209, 2016.
160. Hyeong Pil Kim et al. *Advanced Optical Materials.* P. 1600920, 2017.
161. A.R.B.M. Yusoff et al. *Materials Today Chemistry.* P. 104 -111, 2018.
162. Min-Ho Park et al. *ACS Energy Letters.* P. 1134-1149, 2019.
163. Nan Li et al. *Advanced Materials.* P. 1-8, 2020.
76. Young-hoon Kim et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA.* P. 11694-11702, 2016.

(*quenching*) d'excitons et réduire les performances[31]. Il a également été démontré que l'ajout de CsBr en excès dans $CsPbBr_3$ permet de réduire la densité de pièges et ainsi augmenter le rendement de photoluminescence[164]. D'autre part, l'utilisation d'un large excès de cation tel que FAI permettrait de créer des phases intermédiaires pour aider à la formation de grains pérovskites hautement cristallins, augmentant l'EQE des dispositifs de 0,25 % sans excès à 12,7 % avec un excès molaire de 90 %[165]. Enfin, outre l'utilisation d'excès de cation, Miao *et al.* ont souligné l'importance de l'optimisation de la concentration des précurseurs dans la solution, qui peut influencer grandement les performances des dispositifs[115].

De nombreux articles mentionnent l'ajout d'additifs comme moyen de contrôler la cristallisation de la pérovskite. En particulier, les précurseurs chlorés tels que le MACl ou le FACl ont prouvé leur utilité : ils permettent d'améliorer la couverture de surface, d'augmenter la taille des grains et de passiver les joints de grains, de modifier l'orientation préférentielle des cristaux, ou encore de retarder la réaction entre les précurseurs pour améliorer la cristallisation[138,166]. Bien que les additifs de MACl et FACl aient permis d'atteindre des efficacités de cellules solaires très élevées (23,3 %[167] et 21,2 %[168], respectivement), leur étude reste pour le moment rarement reportée pour la fabrication de PeLEDs[39,169]. Par contre, des additifs autres que les précurseurs pérovskites ont été reportés pour l'amélioration des PeLEDs. Plusieurs molécules organiques ont été testées comme additif dans la solution de précurseurs, tels que le TPBi, la bathocuproine (BCP)[162], le polyvinylpyrrolidone (PVP)[170], le poly(oxyde d'éthylène) (PEO)[171] ou encore le poly(N-vinylcarbazole) (PVK)[85]. Toutes ces molécules sont utilisées, parfois en association avec la méthode d'anti-solvant, pour retarder la cristallisation, réduire la formation des défauts et privilégier la formation de films de haute qualité. Certaines molécules ont aidé à obtenir des performances particulièrement élevées : c'est le cas de l'acide 5-aminovalérique (5-AVA), utilisé comme passivant[165] ou comme couche organique isolante limitant les courants de fuite dans une pérovskite formant des grains sub-micrométriques. Cette morphologie facilite ainsi l'extraction de lumière, induisant une EQE dépassant les 20 %[47]. Le design rationnel de molécules ayant la capacité d'améliorer l'interaction avec les défauts est également ce qui a permis l'obtention de PeLEDs dans l'infrarouge avec une EQE de 21,6 %[50].

1.4.4 Effet de la dimensionnalité

La dimension la plus courante des matériaux pérovskites est celle à trois dimensions (3D), dans laquelle les octaèdres $[PbX_6]^{4-}$ sont tous reliés par les sommets, à l'infini, et des cations organiques remplissent l'espace entre les octaèdres. Les propriétés des pérovskites 3D telles que la faible énergie de liaison d'exciton et le transport des porteurs de charges sur des longues distances en ont fait des matériaux prometteurs pour les prochaines générations de cellules solaires, comme évoqué plus haut. Cependant, en sélectionnant attentivement la composition du matériau, il est possible de réduire sa

31. Himchan Cho et al. *Science*. P. 1222-1226, 2015.
164. Natalia Yantara et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. P. 4360-4364, 2015.
165. Yong-heng Jia et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2019.
115. Yanfeng Miao et al. *Nature Communications*. P. 1-7, 2019.
138. Meng Zhou et al. *Solar RRL*. P. 1-9, 2019.
166. Kyro Odysseas Kosmatos et al. *Energy & Environment Materials*. P. 79-92, 2019.
167. Qi Jiang et al. *Nature Photonics*. P. 460-466, 2019.
168. Mohammad Mahdi Tavakoli et al. *Advanced Energy Materials*. P. 1-10, 2019.
39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
169. Hsinhan Tsai et al. *Advanced Materials*. P. 1-9, 2018.
162. Min-Ho Park et al. *ACS Energy Letters*. P. 1134-1149, 2019.
170. Zijun Wang et al. *Nanoscale Research Letters*. P. 1-9, 2020.
171. Chen Wu et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1700338, 2017.
85. Young-hoon Kim et al. *Advanced Materials*. P. 1-28, 2018.
47. Yu Cao et al. *Nature*. P. 249-253, 2018.
50. Weidong Xu et al. *Nature Photonics* , 2019.

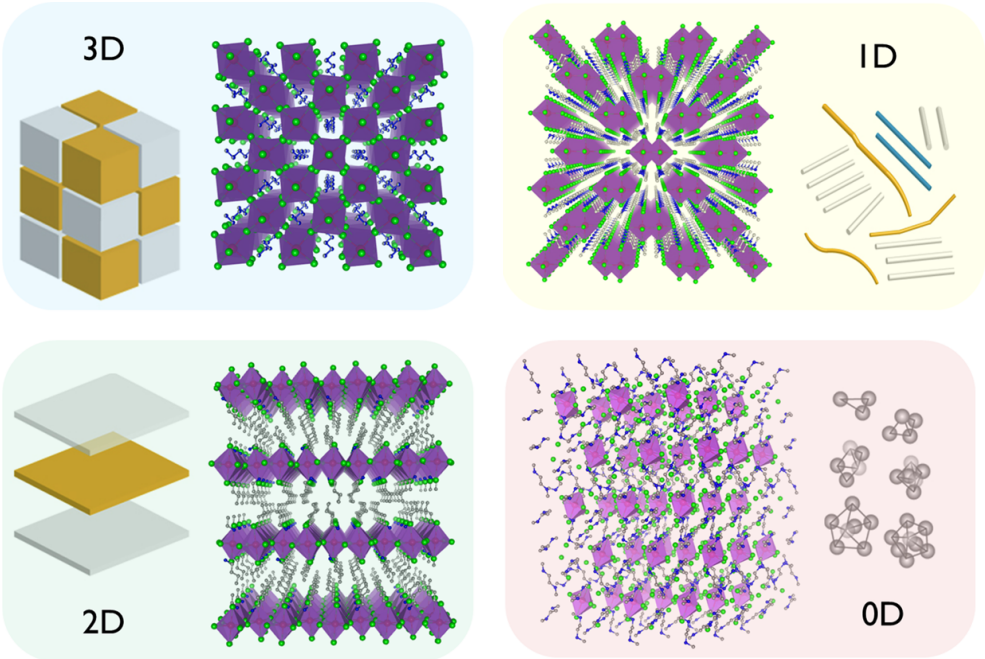


Figure 1.29 – Structures cristallographiques typiques des pérovskites 3D, 2D, 1D, et 0D (polyèdres violets : octaèdres inorganiques) ainsi que l'illustration de leur arrangement à grande échelle. Adapté de la littérature[174]

dimensionnalité pour fabriquer des pérovskites à deux dimensions (2D), une dimension (1D) ou zéro dimension (0D), dimension définie par l'arrangement spatial des unités octaédriques, comme illustré en Figure 1.29 . Chaque catégorie a ses propres propriétés physiques et chimiques.

Les pérovskites 2D sont un cas particulier de la classe des quasi-2D, dans lesquels tous les cations de faible taille sont remplacés par des cations volumineux ne pouvant pas satisfaire le facteur de tolérance de Goldschmidt (équation 1.15). Ainsi, ils forment des feuillets d'octaèdres liés par les sommets séparés par des cations organiques (Figure 1.29). Cette séparation en feuillets présente un meilleur confinement spatial des excitons dans les couches inorganiques grâce aux cations isolants et une plus faible densité de pièges comparé aux équivalents 3D, impliquant un rendement quantique de photoluminescence plus élevé[172]. Cependant le caractère isolant des cations organiques limite le transport de charges entre les feuillets et résulte en des efficacités des dispositifs PeLEDs faibles[173]. Pour cette raison, les pérovskites 2D sont très peu utilisées dans les dispositifs optoélectroniques. Un bon compromis consiste alors à utiliser des pérovskites quasi-2D dont nous avons détaillé les propriétés dans la partie 1.3.2, qui permettent de conserver un bon confinement des excitons tout en améliorant le transport des charges. Dans les pérovskites 1D, les octaèdres sont reliés par les sommets, les côtés ou les faces pour former des nanofils 1D entourés de cations organiques. Enfin, les pérovskites 0D consistent en des octaèdres inorganiques isolés complètement, entourés par les cations organiques.

Dû à l'arrangement spatial strictement périodique de ces structures, les pérovskites 2D, 1D et 0D peuvent être considérés comme des assemblages volumiques de puits quantiques 2D, de fils quantiques 1D, et de molécules/amas 0D. Il est important de noter ici la différence entre ces structures et les structures morphologiques de nanofeuillets/nanoplaquettes 2D, nanofils/nanotiges 1D et nanoparticules 0D formés à partir de pérovskites 3D. Les fils quantiques 1D et molécules 0D

172. Naoki Kawano et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. P. 9101-9106, 2014.
173. Jinwoo Byun et al. *Advanced Materials*. P. 7515-7520, 2016.

étant très peu développés dans le domaine des PeLEDs[174], nous ne les aborderons pas ici. Du fait de leurs avantages prometteurs pour la fabrication de PeLEDs, nous aborderons par la suite seulement les cas des pérovskites quasi-2D et des nanoparticules 0D, c'est-à-dire un amas de pérovskite 3D dans une nanoparticule.

1.4.4.1 Pérovskites quasi-2D

Comme abordé dans la section 1.1.3.3, l'utilisation des structures pérovskites quasi-2D a été une révolution dans l'optique d'obtenir des PeLEDs efficaces ; ceci grâce à un compromis entre les structures 3D possédant un bon transport des porteurs de charges, et les structures 2D dont le confinement des excitons est amélioré. En particulier, cette classe de matériaux a permis de développer largement les PeLEDs bleues (Figure 1.8, page 11), indispensable pour la réalisation d'écrans de visualisation de type RVB (rouge-vert-bleu). Les propriétés spécifiques et remarquables des pérovskites ont été largement discutées dans la section 1.3.2. En outre, la nature de ces matériaux offre une grande liberté de sélection du système permettant de moduler leurs propriétés optoélectroniques, en agissant sur le choix des petits et des gros cations, la stœchiométrie des précurseurs ou encore les paramètres de dépôt[87].

Ainsi, plusieurs stratégies ont été adoptées pour améliorer davantage les matériaux quasi-2D et dispositifs résultants. L'ajustement de la stœchiométrie pour modifier la valeur de n et ainsi la dimension des phases présentes a permis d'atteindre des EQE autour de 15 %[37,175,176]. Le design et la sélection des cations formant la structure quasi-2D a vu par exemple l'apparition de cations fluorés prometteurs tel que le fluoro-phénylméthylammonium[177]. Le choix du petit cation ou le mélange de petits cations (principalement MA^+, FA^+, Cs^+ ou Rb^+) dans des proportions particulières peut améliorer l'efficacité et la stabilité ou réduire les pertes non-radiatives des dispositifs[87]. Enfin, l'optimisation de la technique de dépôt et de recuit thermique peut aider au contrôle de la taille des grains, de la distribution des phases et de la cristallisation des matériaux pérovskites[138,157].

Nous avons donc vu que les pérovskites quasi-2D étaient une classe prometteuse de pérovskites, en particulier dans le domaine des PeLEDs, mais qu'une optimisation soigneuse est nécessaire pour en tirer un maximum de profit. Comme nous le verrons dans la suite de cette thèse, nous avons choisi de travailler sur ces pérovskites quasi-2D pour fabriquer des PeLEDs.

1.4.4.2 Pérovskites 0D - Quantum Dots

La fabrication des pérovskites 0D est une autre voie prometteuse pour la réalisation de PeLEDs (Figure 1.8 , page 11). Le bénéfice principal des pérovskites 0D, également dénommés QDs pour *Quantum Dots*, est le très bon confinement des charges dû à une taille de cristaux relativement faible (< 10 nm)[32]. Ainsi, des rendements de fluorescence dépassant les 90 % peuvent être obtenus, et ce non seulement à des intensités d'excitation élevées, à l'image des pérovskites 3D, mais aussi à des faibles intensités d'excitation[77]. Les autres mérites des QDs pérovskites incluent une très bonne pureté de couleur avec des spectres d'émission étroits (FWHM autour de 20 nm), une très bonne tolérance aux défauts, ainsi qu'une couleur ajustable relativement facilement, en adaptant la composition en

174. Haoran Lin et al. *ACS Energy Letters*. P. 54-62, 2018.
87. Lu Cheng et al. *Advanced Materials*. P. 1-9, 2019.
37. Mingjian Yuan et al. *Nature Nanotechnology*. P. 872-877, 2016.
175. Muyang Ban et al. *Nature Communications*. P. 1-10, 2018.
176. Zhengguo Xiao et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-7, 2019.
177. Lianfeng Zhao et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2018.
138. Meng Zhou et al. *Solar RRL*. P. 1-9, 2019.
157. Seungjin Lee et al. *ACS Nano*. acsnano.7b09148, 2018.
32. Luciana C Schmidt et al. *Journal of the American Chemical Society*. P. 850-853, 2014.
77. Loredana Protesescu et al. *Nano Letters*. P. 3692-3696, 2015.

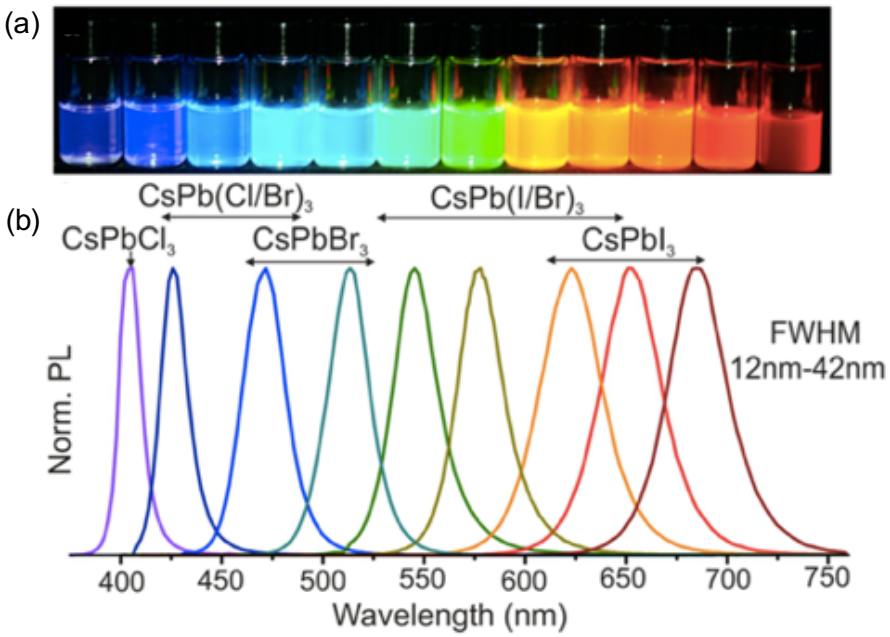


Figure 1.30 – Nanocristaux colloïdaux de $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) dont la longueur d'onde d'émission est modulable dans tout le spectre visible en ajustant la composition et la taille des nanocristaux. (a) Solutions colloïdales dans le toluène sous lampe UV (λ = 365 nm) (b) Spectre PL représentatif (λ_{exc} = 400 nm pour tous sauf $CsPbCl_3$, 350 nm). Notons que les valeurs de FWHM sont ici similaires en terme d'énergie (autour de 0,1 eV). Adapté de la littérature[77]

précurseurs ou la taille des particules[82,178,179], ce qui permet d'atteindre une grande variété de couleurs, comme illustré en Figure 1.30.

Les QDs pérovskites sont légèrement différents des autres classes de pérovskites car leur synthèse, sous forme de nanoparticules colloïdales, est préalable à leur dépôt en film. En effet, leur méthode de préparation consiste à faire cristalliser la pérovskite sous forme de QDs par précipitation en solution, puis à déposer la solution contenant les nanocristaux colloïdaux en couche mince en utilisant les méthodes de dépôt évoquées précédemment[180]. Une différence notable avec les pérovskites 3D et quasi-2D est donc que la cristallisation se déroule avant le dépôt en couche mince. La synthèse des QDs colloïdaux peut être réalisée par la méthode d'"injection à chaud" (de l'anglais *hot injection*), imitant la méthode de synthèse des QDs inorganiques tels que les QDs de CdSe, mais plus simple car ne nécessitant pas de procédure complexe de passivation de surface[76]. Kovalenko *et al.* ont par exemple injecté des oléates de césium dans un mélange de précurseurs de PbX_2, d'acide oléique et d'oleylamine (ligands) dans une solution d'octadécène, à une température supérieure à 140°C[77]. En ajustant le ratio des halogénures ainsi que la taille des QDs (en modifiant la température de réaction), une large gamme de longueur d'onde d'émission a pu être démontrée de 410 à 700 nm avec une grande pureté de couleur (FWHM entre 12 et 42 nm). Pour éviter l'utilisation de températures élevées lors de la synthèse, une méthode de reprécipitation assistée par les ligands (de l'anglais *ligand-assisted reprecipitation*, LARP) a été développée, assez proche de la méthode d'anti-solvant abordée en section 1.4.2.2. En bref, les précurseurs pérovskites sont solubilisés dans un bon solvant (par exemple DMF)

82. Maksym V Kovalenko et al. *Science*. P. 745-750, 2017.
178. Feng Zhang et al. *ACS Nano*. P. 4533-4542, 2015.
179. Loredana Protesescu et al. *Journal of the American Chemical Society*. P. 14202-14205, 2016.
180. Sudhir Kumar et al. *Nano Letters*. P. 5277-5284, 2017.
76. Young-hoon Kim et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. P. 11694-11702, 2016.
77. Loredana Protesescu et al. *Nano Letters*. P. 3692-3696, 2015.

avec des ligands tels que le n-octylamine et l'acide oléique, puis cette solution est injectée dans un mauvais solvant (exemple toluène ou hexane) sous agitation, ce qui permet la recristallisation dû à la faible solubilité des précurseurs dans le mauvais solvant, et la formation des QDs colloïdaux, stabilisés par les ligands[178].

Bien que les QDs pérovskites possèdent des PLQY élevés en solution, les dispositifs résultants présentent généralement des efficacités faibles. Cela est dû principalement à deux facteurs : 1) la formation difficile de films uniformes à partir de QDs pérovskites due à l'agglomération des particules induisant des films rugueux et non continus ; 2) la présence des ligands organiques, consistant en des longues chaînes alkyles, nécessaires pour la synthèse de QDs colloïdaux stables mais gênant le transport de charges dans le film et limitant l'efficacité des dispositifs. Le premier facteur de baisse d'efficacité a fait l'objet de nombreuses recherches de manière à améliorer l'uniformité des films. Parmi les stratégies utilisées, on peut citer l'insertion des QDs dans une matrice polymère, des post-traitements avec des vapeurs de molécules pour rendre insoluble la surface ("crosslinking"), le contrôle des couches sous-jacentes pour améliorer le dépôt des QDs, et l'investigation de différentes méthodes de dépôt de la couche mince[34,85]. Le deuxième problème peut être contourné en contrôlant la densité de ligands à la surface des QDs[181], ou en remplaçant les longs ligands par des ligands plus courts via post-traitement[42]. Finalement, d'autres méthodes d'amélioration ont été utilisées pour améliorer les dispositifs : l'ajustement minutieux de l'équilibre des charges a permis d'obtenir des PeLEDs à base de QDs ayant une efficacité EQE de 12,9 %[182] ; une efficacité de 13,4 % a été démontrée avec l'ajout d'octylammonium dans des nanocristaux de $FAPbBr_3$[35] ; enfin une stratégie d'échange d'anions halogénures dans les QDs a été adoptée en 2018 pour obtenir une efficacité de 21,3 %[36].

Étant donné les bonnes efficacités obtenues récemment en utilisant des QDs pérovskites, nous pouvons penser que cette voie de fabrication aura un rôle à jouer dans la réalisation de PeLEDs efficaces. Cependant, dû à la multitude d'étapes nécessaires pour la synthèse des QDs, et la difficulté de déposer des couches minces uniformes, nous n'avons pas étudié cette voie dans le cadre de cette thèse.

1.5 Structure des dispositifs

Nous avons précédemment décrit le mécanisme simplifié de fonctionnement d'une PeLED en utilisant la représentation schématique d'une couche active entourée de deux électrodes. Cependant, dans la réalité ce type de dispositif ne permet généralement pas d'obtenir des performances de LEDs élevées : d'une part car les mobilités des électrons et des trous sont généralement différentes dans les semi-conducteurs pérovskites (de même que dans les semi-conducteurs organiques), impliquant un mauvais équilibre des charges ; d'autre part car l'injection des porteurs de charges peut être difficile lorsque les différences de niveaux d'énergie sont importantes. Il est alors nécessaire de complexifier la structure et d'ajouter des couches interfaciales entre les électrodes et la couche active, pour améliorer l'équilibre des porteurs de charges et l'injection. Dans cette partie, nous verrons les deux types d'empilement possibles, les matériaux d'électrodes utilisables ainsi que les différentes couches pouvant être ajoutées dans l'empilement pour optimiser les dispositifs. Il faut noter que l'ingénierie de couches utilisée pour l'optimisation des PeLEDs est largement inspirée du domaine des OLEDs, les procédés

178. Feng Zhang et al. *ACS Nano.* P. 4533-4542, 2015.
34. Guangru Li et al. *Advanced Materials* , 2016.
85. Young-hoon Kim et al. *Advanced Materials.* P. 1-28, 2018.
181. Jianhai Li et al. *Advanced Materials* , 2016.
42. Jun Pan et al. *Advanced Materials.* P. 8718-8725, 2016.
182. Fei Yan et al. *Nano Letters.* P. 3157-3164, 2018.
35. Xin Yu Chin et al. *Energy & Environmental Science* , 2018.
36. Takayuki Chiba et al. *Nature Photonics.* P. 681-687, 2018.

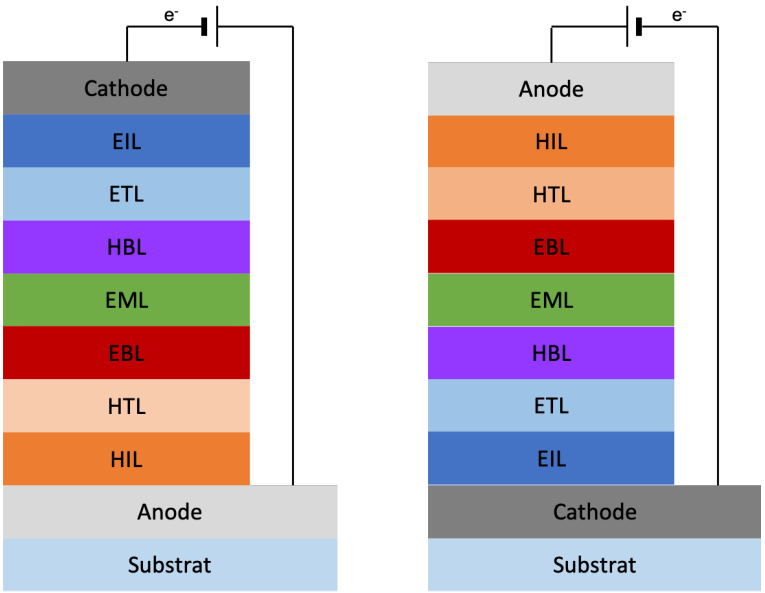


Figure 1.31 – Architecture directe (gauche) et inverse (droite) de PeLEDs

de fabrication étant très proches.

1.5.1 Nature de l'empilement

Deux types de structure sont possibles pour fabriquer des PeLEDs, comme indiqué sur la Figure 1.31, la différence étant l'ordre d'empilement des couches. La structure directe, apparue en premier dans le domaine des OLEDs, est fabriquée en déposant l'anode sur le substrat : l'injection des trous se fait ainsi du côté du substrat, tandis que les électrons sont injectés par l'électrode supérieure, la cathode. Elle est également dénommée structure p-i-n, indiquant que l'injection des trous (porteurs de type p) se fait par le bas, et l'injection des électrons (porteurs de type n) par le haut. Le travail de sortie de la cathode devant être plus faible que celui de l'anode, les matériaux utilisés pour l'injection des électrons sont plus sensibles à l'oxydation et donc moins stables à l'air, un bon exemple étant le calcium (WF = 2,9 eV). La cathode se trouvant en surface dans une structure directe peut donc se dégrader rapidement, et il est nécessaire d'encapsuler les dispositifs ou de les conserver dans une atmosphère inerte. Les PeLEDs inverses, également dénommées structures n-i-p, utilisent une cathode (injection des électrons) du côté du substrat, l'anode étant l'électrode supérieure (injection des trous). Les matériaux sensibles à l'atmosphère sont ainsi enfouis dans la structure et protégés par les couches supérieures, permettant de fabriquer des dispositifs avec une meilleure stabilité à l'air. Cependant le changement de structure p-i-n à n-i-p implique un travail d'ingénierie important pour sélectionner des couches de transport convenables en tenant compte des niveaux d'énergie et des compatibilités entre couches en terme de méthode de dépôt, comme nous verrons par la suite. La technologie des PeLEDs étant particulièrement récente et largement inspirée des OLEDs, la majorité des dispositifs reportés dans la littérature présentent une structure directe, celle-ci étant mieux connue dans le domaine des OLEDs. Néanmoins des structures inverses sont régulièrement reportées pour les PeLEDs, avec des performances similaires[183].

1.5.2 Matériaux d'électrode

La première condition pour obtenir des PeLEDs efficaces est de sélectionner judicieusement les matériaux d'électrode pour injecter correctement les porteurs de charges dans la structure. Le choix

183. Peipei Du et al. *Frontiers of Optoelectronics* , 2020.

des matériaux dépend du côté d'émission de la lumière, soit par le bas (à travers le substrat), soit par le haut. En effet, une des deux électrodes doit être transparente ou semi-transparente pour permettre l'extraction de la lumière du dispositif. La configuration avec émission par le haut permet notamment d'implémenter les LEDs sur des circuits d'adressage, mais sa mise en oeuvre étant en général plus compliquée et n'étant pas étudiée dans le cadre de cette thèse, nous ne développerons pas ce point ici et nous nous concentrerons sur la configuration avec émission par le bas. L'avantage de cette dernière configuration est que l'électrode transparente peut être déposée au préalable sur le substrat (en général du verre) sans que sa méthode de dépôt n'impacte les couches sous-jacentes, comme c'est le cas pour la configuration à émission par le haut.

Pour injecter efficacement les électrons (ou trous) dans la BC (BV) du matériau émissif, il faut que le travail de sortie de l'électrode choisie soit proche du niveau CBM (VBM) du matériau émissif, de manière à minimiser la barrière énergétique à franchir pour le porteur de charge. Pour l'électrode côté substrat (donc du côté de l'émission de lumière) il est de plus nécessaire de choisir une électrode transparente ou semi-transparente. On utilise généralement pour cela des oxydes conducteurs transparents, ou TCO (pour *Transparent Conductive Oxide*), le plus connu d'entre eux étant l'oxyde d'indium dopé à l'étain, ITO. L'ITO est un semi-conducteur à grand gap ($\simeq$ 4 eV), constitué à 90 % d'oxyde d'indium et 10 % d'oxyde d'étain. Il représente un très bon candidat comme TCO avec une conductivité électrique élevée (résistance de surface de l'ordre de 10 $\Omega/\square$, ohm par carré) et une bonne transparence (transmittance supérieure à 85 % dans tout le spectre visible). Il est utilisé à la fois pour les structures directes et inverses en raison des propriétés exceptionnelles énoncées précédemment, en plus d'un procédé de fabrication bien contrôlé. L'ITO possède cependant des inconvénients tels que son coût élevé dû notamment à la rareté de l'indium, ainsi que sa fragilité et la température élevée de fabrication qui rend son utilisation non favorable aux dispositifs flexibles et à bas coût. De nombreuses alternatives d'électrodes transparentes ont été étudiées comme d'autres TCO tels que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ou l'oxyde d'étain, des nanofils d'argent, des grilles métalliques, du graphène ou des nanotubes de carbone, ou encore des polymères conducteurs, principalement dans le domaine des OLEDs, mais jusqu'à présent les performances sont généralement inférieures à celles de l'ITO[184]. La recherche sur les PeLEDs étant à une étape relativement amont, nous utiliserons dans le cadre de cette thèse uniquement des électrodes d'ITO du côté du substrat.

Concernant l'électrode supérieure, plusieurs matériaux sont couramment utilisés tels que le calcium, l'aluminium, l'argent ou l'or, les deux premiers étant principalement utilisés comme cathode dans des structures directes et les deux derniers comme anode dans des structures inverses compte tenu de leur travail de sortie respectif. Pour le choix de la cathode, le calcium étant très sensible à l'air malgré un travail de sortie favorable à l'injection des électrons comme indiqué plus haut, on préférera l'utilisation de l'aluminium. Cependant, l'aluminium est généralement couplé à une très fine couche de fluorure de lithium (LiF), de manière à améliorer l'injection des électrons dans les couches actives et ainsi réduire la tension d'allumage de la LED et son efficacité. Le mécanisme derrière cette amélioration d'injection est toujours sujet à débat, mais des chercheurs ont très récemment publié des résultats sur des PeLEDs montrant une probable dissociation du LiF, le fluor pouvant migrer jusqu'à la couche de transport adjacente et diminuer la largeur de barrière Schottky, et le lithium pouvant former un alliage avec l'aluminium et diminuer le travail de sortie de l'électrode, mécanisme déjà observé dans le domaine des OLEDs[185].

1.5.3 Ingénierie de couches

Nous avons vu dans la partie précédente que le choix des matériaux d'électrode est relativement limité dans le but d'obtenir des dispositifs électroluminescents efficaces, de faible coût et avec des

184. Jonghee Lee et al. *Synthetic Metals*. P. 99-102, 2018.
185. Rafael Quintero-Bermudez et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. P. 4213-4220, 2020.

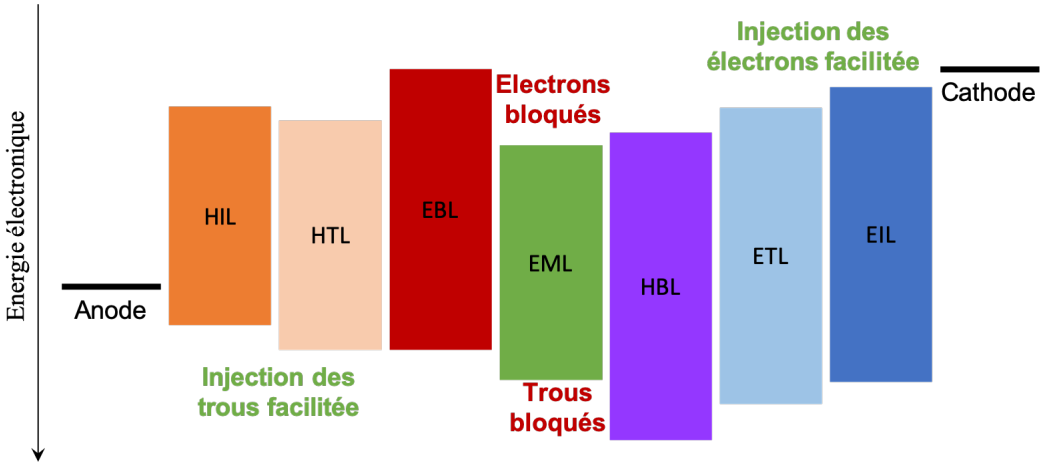


Figure 1.32 – Représentation schématique des niveaux d'énergie des couches d'injection, de transport et de blocage des charges de PeLEDs directes

propriétés physico-chimiques et de processus de fabrication désirables. Ainsi, l'injection des porteurs de charges depuis les électrodes vers la couche émissive (EML, pour *Emissive Layer*) est souvent peu efficace. De plus, les mobilités de trous et d'électrons peuvent être en déséquilibre en fonction des couches actives, limitant l'efficacité de recombinaison des porteurs. Pour contrer cela, il est nécessaire d'ajouter une ou plusieurs couches interfaciales pour aider l'injection, le transport et le blocage des charges dans la structure, comme indiqué sur la Figure 1.32. Dans cette partie nous évoquerons succinctement les matériaux couramment utilisés pour assurer ces fonctions. Il faut noter qu'étant donné les différents processus physiques régissant les semi-conducteurs organiques comparés aux inorganiques et pérovskites, on remplace généralement les termes VBM et CBM par les termes de niveaux HOMO (pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), respectivement, lorsque l'on parle des niveaux d'énergie des semi-conducteurs organiques.

1.5.3.1 Injection des porteurs

Les pérovskites hybrides halogénées ont des niveaux VBM relativement profonds (par exemple, 5,6 - 5,9 eV pour $CH_3NH_3PbBr_3$), impliquant une barrière d'énergie importante pour les trous depuis l'anode d'ITO. Il est alors nécessaire d'insérer une couche d'injection dénomée HIL (pour *Hole Injection Layer*) pour abaisser cette barrière d'énergie et favoriser l'injection des trous. On utilise notamment le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) dont le niveau HOMO ($\simeq$ 5,0 - 5,2 eV) est intermédiaire entre le niveau de Fermi de l'ITO et la VBM de la couche active. Par ailleurs, le PEDOT:PSS permet de diminuer la rugosité de l'anode et assurer un meilleur contact avec la couche émissive, et sa mise en oeuvre est relativement aisée ce qui explique son utilisation fréquente, comme nous le verrons plus tard (section 4.1). Des couches équivalentes peuvent être ajoutées pour l'injection des électrons (dénomées EIL pour *Electron Injection Layer*) pour abaisser la barrière à l'injection des électrons.

1.5.3.2 Transport des porteurs

Déposée entre la couche d'injection et l'EML, la couche de transport des porteurs de charges (*Hole Transport Layer* ou HTL pour les trous ; *Electron Transport Layer* ou ETL pour les électrons) permet d'optimiser le transport depuis les électrodes vers la couche émissive. Le matériau doit avoir un niveau VBM ou HOMO pour les trous (CBM ou LUMO pour les électrons) proche du niveau VBM (CBM) du matériau émissif. Une large variété de polymères et petites molécules organiques

déposables par voie liquide est disponible pour assurer la fonction de transport des trous, tels que le poly(9,9'-dioctylfluorène) (F8), le poly(N-vinylcarbazole) (PVK), le poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine] (poly-TPD), le poly(triarylamine) (PTAA) ou encore le Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))] (TFB). Le PEDOT:PSS peut également être utilisé comme HTL en complément de sa fonction d'HIL ; cependant le phénomène de "quenching" d'exciton couramment observé à l'interface avec les matériaux pérovskites ainsi que la barrière d'énergie importante entre ces deux matériaux (détails dans la section 4.1) requièrent la modification de la couche de PEDOT:PSS. Il est également possible d'utiliser des matériaux inorganiques tels que le CuSCN, le CuI ou le NiO_x[186].

Le choix de l'ETL dépend notamment de l'architecture des dispositifs. Dans une structure directe, l'ETL se situant sur la couche de pérovskite, le choix est limité par des questions de solubilité entre couches et d'orthogonalité de solvant ; ainsi on préfèrera généralement l'utilisation de petites molécules organiques évaporées telles que le 2,2',2"-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBI) ou la bathocuproine (BCP). A l'inverse, dans les structures inverses n-i-p on utilise couramment des matériaux inorganiques tels que le TiO_2, le ZnO ou le SnO_2 car ils présentent globalement des meilleures mobilités de porteurs et des stabilités supérieures comparées aux matériaux organiques, et l'on est moins limité par la méthode de dépôt, étant déposés directement sur l'électrode ou l'EIL.

1.5.3.3 Blocage des porteurs

Pour finir, il est parfois nécessaire d'ajouter des couches bloquantes des porteurs de charges de part et d'autre de la couche active. En effet, si le niveau CBM de la pérovskite est plus élevé que le niveau LUMO (ou CBM) de la HTL, les électrons peuvent passer dans cette dernière, limitant la probabilité de rencontre entre les électrons et les trous et ainsi l'efficacité de recombinaison des porteurs. Une couche bloquant les électrons (EBL pour *Electron Blocking Layer*) grâce à un niveau LUMO plus haut que le niveau CBM de la couche active peut alors être insérée, en veillant à ce que son niveau HOMO soit proche à la fois de celui de l'EML et de celui de l'HTL pour ne pas gêner l'injection des trous (Figure 1.32). Le même type de couche peut être ajouté de l'autre côté pour bloquer les trous (HBL, *Hole Blocking Layer*. En pratique, et notamment lors de dépôts par voie liquide où l'on préfère limiter le nombre de couches empilées, on choisira des matériaux d'HTLs pouvant également faire office d'EBL avec des niveaux HOMO et LUMO adéquats ; et inversement du côté des électrons (le TPBi étant un bon exemple).

1.6 Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre a permis de définir le contexte de l'étude, utile pour aborder la suite du manuscrit. Après avoir introduit le domaine de l'électronique organique et des semi-conducteurs pérovskites, les concepts physiques nécessaires aux discussions des résultats ont été définis, puis les propriétés exceptionnelles des semi-conducteurs pérovskites hybrides ont été discutées ; par la suite un état de l'art des moyens d'optimisation des couches actives pérovskites a été proposé, et enfin les matériaux et architectures composant les dispositifs électroluminescents à base de pérovskites ont été abordés. Dans le chapitre suivant, les détails expérimentaux concernant la fabrication et la caractérisation des PeLEDs produites dans cette thèse seront développés.

186. Tae-hee Han et al. *Advanced Materials*. P. 1-35, 2019.

Chapitre 2

Fabrication de dispositifs électroluminescents à base de pérovskites hybrides et caractérisations

2.1 Fabrication des PeLEDs

Une succession d'étapes est nécessaire à la fabrication de LEDs pérovskites. Un exemple de fabrication d'un empilement classique utilisé de type ITO/PEDOT:PSS/pérovskite/TPBi/LiF/Al est présenté sur la Figure 2.1. Dans cette section seront décrites ces différentes étapes de fabrication, ainsi que les détails de préparation des échantillons variés discutés dans ce manuscrit.

2.1.1 Préparation des substrats

Deux types de substrat ont été utilisés pour la préparation des échantillons : des substrats de verre, d'une épaisseur de 0,4 mm, et des substrats de verre de 0,7 mm d'épaisseur recouverts sur les 2/3 de leur surface d'une couche d'ITO de 150 nm. Les dimensions de ces deux substrats sont de 15 x 15 mm^2. La préparation de ces deux types de substrats étant similaire, nous ne discuterons que des substrats d'ITO par la suite. Ceux-ci sont fournis par la société VisionTek, avec une résistance de surface de l'ITO de 15 $\Omega/\square$. Avant utilisation, tous les substrats subissent une étape de nettoyage avec des immersions successives dans différents solvants dans un bain ultrasons. Un détergent de la marque Hellmanex™ dissous à 2 % dans l'eau est d'abord utilisé pour un bain de 10 minutes, suivi par 2 bains successifs de 5 minutes dans l'eau déionisée pour éliminer le détergent résiduel. Enfin, l'étape de nettoyage est terminée par un bain de 10 minutes dans l'isopropanol. Les substrats sont retirés un par un de la solution d'isopropanol et séchés à l'air comprimé pour éviter un séchage à l'air ambiant qui peut laisser des traces sur le substrat. Il faut également noter qu'il est généralement préférable de frotter rapidement les substrats d'ITO avec un coton-tige imbibé de détergent avant la succession de bains. En effet, les substrats sont fournis avec un film plastique protecteur sur la couche d'ITO, qui a tendance à laisser un film mince de colle à sa surface ; l'action mécanique du coton-tige permet d'éliminer ce film. Après l'étape de nettoyage et juste avant le dépôt de la couche suivante, un traitement à l'UV-ozone de 15 minutes est réalisé pour améliorer l'état de surface de l'ITO et l'adhérence de la couche suivante.

2.1.2 Dépôt de la couche de transport des trous

Tous les dépôts de couches de transport des trous fabriquées dans cette thèse ont été réalisés par spin-coating. Le PEDOT:PSS a été déposé à l'air ambiant, celui-ci étant stable à l'air et dissous dans un solvant aqueux. La solution de PEDOT:PSS utilisée est majoritairement le Clevios PH de

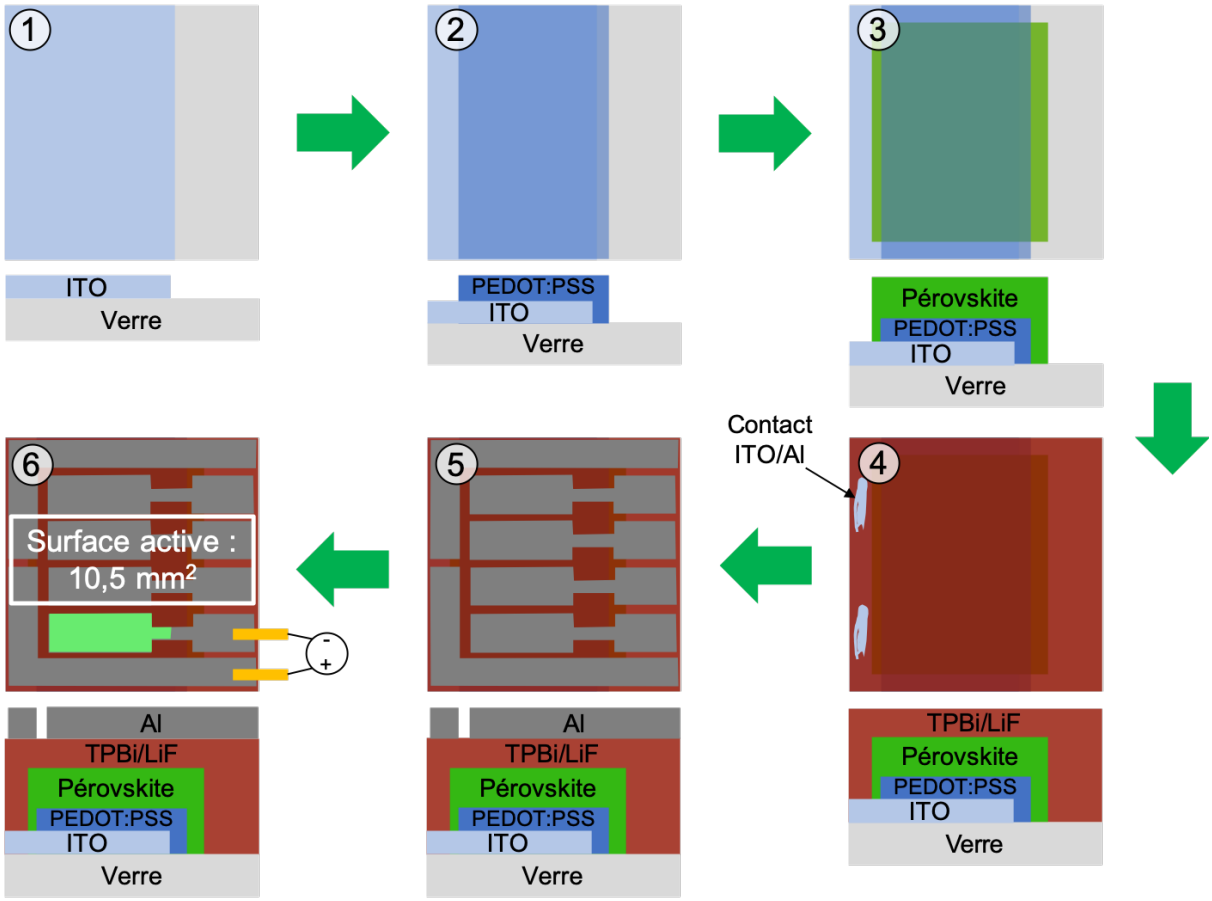


Figure 2.1 – Exemple de processus de fabrication d'une PeLED, présentant une vue de dessus (haut) et une vue de profil (bas) des dispositifs : (1) Utilisation d'un substrat verre/ITO ; (2) Dépôt de la couche de PEDOT:PSS par spin-coating et détourage d'une partie de la surface ; (3) Dépôt de la couche de pérovskite par spin-coating et détourage d'une partie de la surface ; (4) Dépôt de TPBi et LiF par évaporation thermique, suivi d'un "grattage" réalisé jusqu'à l'ITO ; (5) Dépôt de l'électrode d'Al par évaporation thermique à travers un masque d'électrode, définissant 4 surfaces actives de PeLEDs de 10,5 mm^2 chacune ; (6) Géométrie d'une PeLED allumée lorsqu'un potentiel est appliqué à ses bornes (en réalité, l'émission se produit du côté du verre, l'aluminium étant une électrode réfléchissante)

la société Heraeus ; d'autres grades sont ponctuellement utilisés, mais dans ce cas une précision sera faite (notamment au Chapitre 4). Les dépôts sont réalisés immédiatement après l'étape d'UV-ozone. Environ 100 μL de solution est déposée sur le substrat après avoir été filtrée avec un filtre hydrophile (de type RC 0,45 μm). Une bonne manière d'éviter le dépôt de poussières et la formation de "comètes" sur les films minces créées par ces impuretés est de déposer la solution directement à l'aide d'une seringue munie d'un filtre. Les paramètres de dépôt, sauf précision explicite, sont une vitesse de 3 000 tours par minute (tr.min^{-1}) pendant 60 s avec une accélération de 3 s et une décélération de 1 s, formant un film d'épaisseur 50,6 ± 4,2 nm. Une partie de la surface est ensuite détourée en utilisant un coton-tige imbibé d'eau pour éviter le contact direct avec l'électrode supérieure (Figure 2.1). La fabrication est terminée par un recuit de 30 minutes à 150°C sur une plaque chauffante afin d'éliminer toute trace d'eau et de densifier la couche. Les substrats sont ensuite transférés rapidement en boîte à gants (BAG) pour le dépôt des couches suivantes.

Les autres couches de transport de trous utilisées (PTAA pour le Chapitre 4, PVK et TFB pour le Chapitre 5, poly-TPD pour les 2 chapitres) sont déposées sous atmosphère inerte en boîte à gants, celles-ci pouvant être sensibles à l'atmosphère et étant dissoutes dans des solvants anhydres. Pour les expériences de dopage du Chapitre 4, les films de PTAA et poly-TPD ont été préparés en dissolvant les poudres (PTAA : Solaris, masse atomique 17 kDa ; poly-TPD : Lumtec) à 15 mg.mL^{-1} dans du toluène et du chlorobenzène (Sigma-Aldrich), respectivement. Après une nuit d'agitation des solutions et une filtration avec un filtre hydrophobe (de type PTFE 0,2 μm), les dépôts ont été effectués à une vitesse de 1 000 tr.min^{-1} pendant 60 s, suivis par un recuit à 100°C pendant 10 minutes pour le PTAA et à 120°C pendant 30 minutes pour le poly-TPD, atteignant des épaisseurs de 101,3 ± 1,9 nm et 91,6 ± 2,0 nm, respectivement. Pour les cellules solaires à base de PTAA, la même procédure a été employée, en utilisant une concentration de 4,5 mg.mL^{-1} et une vitesse de rotation de 6 000 tr.min^{-1}, induisant une épaisseur de 13,4 ± 0,9 nm. Pour les dispositifs du Chapitre 5, les films de poly-TPD ont été déposés en utilisant les mêmes paramètres que précédemment, mais (sauf précision) en utilisant une concentration de 10 mg.mL^{-1} et un dépôt à 3 000 tr.min^{-1} pendant 60 s, donnant lieu à une épaisseur de 32,1 ± 1,6 nm. Les films de PVK (Sigma-Aldrich, masse molaire moyenne en masse : 25-50 000) et de TFB (Sigma-Aldrich) sont préparés de la même manière que le poly-TPD, avec une concentration de 10 mg.mL^{-1} dans le chlorobenzène et une vitesse de 3 000 tr.min^{-1}, formant des couches de 26,5 ± 1,4 nm et 35,2 ± 1,4 nm, respectivement.

2.1.3 Dépôt de la couche active

2.1.3.1 Pérovskite bromée

Les paramètres de dépôt de la couche active pérovskite ont fortement évolué au cours de la thèse, en fonction des optimisations effectuées, des changements de précurseurs et des équipements de spin-coating utilisés.

Initialement, un équipement de spin-coating SCS G3 a été utilisé pour le dépôt des couches minces en boîte à gants. Les solutions de $FAPbBr_3$ sont préparées en mélangeant des poudres de FABr (TCI, pureté 99,99 %) et $PbBr_2$ (Sigma-Aldrich, 99,999 %) en solution dans le DMSO (anhydre, Sigma-Aldrich) dans un ratio molaire stœchiométrique et à une concentration de 0,6 mol.L^{-1} en Pb^{2+}, concentration ajustée par la suite comme précisé dans la section 3.1.1. Les paramètres de dépôt consistent en une vitesse variant de 1 500 à 2 500 tr.min^{-1} pendant 120 s avec une accélération de 3 s et une décélération de 1 s. L'étape d'anti-solvant est réalisée en déposant $\simeq$ 100 μL de chlorobenzène (anhydre) sur le substrat en rotation, 40 s après le début de la rotation. La fabrication du film se termine enfin par un recuit thermique à 90°C pendant 1 h. Au cours du recuit, une partie de la surface de la couche pérovskite est détourée à l'aide d'un coton-tige imbibé de DMF (Figure 2.1, étape n°3).

Puis des solutions de pérovskite quasi-2D $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ (pouvant être abrégée alternativement PEAFAPB ou quasi-2D) ont été préparées. Pour cela, un précurseur de PEABr (Sigma-Aldrich, 98 %) est ajouté aux précurseurs de FABr et $PbBr_2$ de la pérovskite 3D, dans un ratio initial de PEABr:FABr:$PbBr_2$ de 2:2:3 (ajusté par la suite). Les paramètres tels que le solvant, l'anti-solvant et les paramètres de dépôt sont restés les mêmes que la pérovskite $FAPbBr_3$ dans un premier temps, avant les optimisations détaillées dans la section 3.1.2.

Après une collaboration avec l'Université de Kyushu lors de laquelle l'efficacité des dispositifs PeLEDs a été largement améliorée, comme discuté à la section 3.2, de nombreux paramètres ont été modifiés de manière à retrouver les paramètres optimisés là-bas. Premièrement, un nouvel équipement de dépôt a été acquis permettant l'utilisation de plusieurs rampes de vitesse de rotation pour améliorer l'étalement de la solution de pérovskite sur le substrat. L'équipement de spin-coating produit par Ossila, compact et permettant de nombreuses possibilités en termes de rampes de vitesse, a ainsi été sélectionné. Les paramètres de dépôt optimisés sont un premier palier de rotation à 500 $tr.min^{-1}$ pendant 6 s puis un second palier à 4 000 $tr.min^{-1}$ pendant 30 s, et un ajout d'anti-solvant est effectué 10 s après le début de la rotation (bien que 11 s semble aussi fournir de bons résultats). Enfin un recuit à 100°C pendant 1 minute est réalisé. Cependant, nous nous sommes aperçus qu'un recuit à 90°C pendant 10 minutes impliquait des performances similaires, avec une meilleure reproductibilité dû au temps de recuit plus long, plus facile à reproduire rigoureusement qu'un recuit de seulement 1 minute. Le recuit à 90°C pendant 10 minutes a ainsi été privilégié dans la majorité des expériences. Les solvants utilisés ont également été modifiés, avec le DMF comme solvant des précurseurs pérovskite, et le toluène comme anti-solvant. Sans précision explicite, ces paramètres optimisés ont été conservés pour toutes les expériences décrites à partir de la section 3.3 et pour les chapitres suivants.

Enfin, pour les besoins des expériences de la section 3.4.2, il a été nécessaire d'utiliser un nouvel équipement de spin-coating présent au laboratoire, le modèle P6700 de la société SCS, afin de le connecter à l'équipement développé dans le cadre de cette thèse. Il a ainsi été nécessaire d'ajuster à nouveau les paramètres de dépôt pour obtenir un film de pérovskite de bonne qualité. Les conditions opératoires sont les suivantes : un palier à 500 $tr.min^{-1}$ pendant 4 s avec une accélération de 2 s, puis un deuxième palier à 4 000 $tr.min^{-1}$ pendant 30 s avec une accélération de 1 s. Le recuit de la couche à 90°C pendant 10 minutes a été conservé.

Toutes les solutions de pérovskite bromée sont utilisées après une agitation de 30 minutes minimum à température ambiante et après filtration (filtre PTFE 0,2 μm), et sont conservées seulement quelques jours après leur fabrication.

2.1.3.2 Autres couches actives utilisées

Pour la fabrication de cellules solaires pérovskites dans le Chapitre 4, des films de $MAPbI_3$ ont également été fabriqués. Pour cela, une solution est préparée en mélangeant des précurseurs d'acétate de plomb PbAc et d'iodure de méthylammonium MAI (Sigma-Aldrich) en solution dans le DMF, dans un ratio molaire 1:3 avec une concentration de 0,72 $mol.L^{-1}$ en PbAc et 2,2 $mol.L^{-1}$ en MAI, et utilisée après une agitation pendant 30 minutes à température ambiante et une filtration (PTFE 0,2 μm). Les dépôts sont ensuite réalisés à une vitesse de 2 500 $tr.min^{-1}$ pendant 120 s, suivis d'un séchage à température ambiante pendant 3 minutes avant un recuit thermique à 85°C pendant 25 minutes pour obtenir un film d'une épaisseur avoisinant les 300 nm.

Les solutions du polymère semi-conducteur Super Yellow ont été préparées en dissolvant une poudre de Super Yellow (PDY-132) dans du toluène (anhydre) à 5 $mg.mL^{-1}$, et en laissant agiter la solution 15 minutes à 80°C pour amorcer la dissolution puis à 50°C pendant une nuit complète en BAG. La solution est filtrée à l'aide d'un filtre (PTFE 0,2 μm), puis remise à 80°C, 15 minutes avant

le dépôt. Le dépôt s'effectue à 2000 tr.min^{-1} pendant 60 s, atteignant une épaisseur de l'ordre de 60 nm.

2.1.4 Dépôt de la couche de transport d'électrons

Au cours de ce projet de thèse, un seul matériau a été utilisé pour le transport des électrons des PeLEDs, les recherches s'étant consacrées exclusivement à la couche active et à celles responsables du transport des trous. Le TPBi est capable à la fois de transporter les électrons et de bloquer les trous efficacement. Cette couche peut être obtenue par voie liquide ou voie sèche. Ici la voie sèche a été adoptée, permettant de fabriquer des couches très homogènes et évitant les défis d'orthogonalité de solvants avec la couche pérovskite sous-jacente. Le dépôt est réalisé par évaporation thermique sous vide. Les échantillons sont transférés depuis la BAG de dépôts en voie liquide vers la BAG comportant le bâti d'évaporation, sans aucune exposition à l'air ambiant. La poudre de TPBi (Ossila) est déposée dans un creuset en alumine, puis évaporée sous vide secondaire (typiquement $< 1.10^{-5}$ mbar) sur toute la surface de l'échantillon à une vitesse comprise entre 0,1 et 1 Å.s^{-1}, pour obtenir une épaisseur finale de 40 nm.

Pour la fabrication des dispositifs à base de MAPI, une couche de [6,6]-phényl-C_{61}-butanoate de méthyle (PCBM) est déposée sur la couche pérovskite par spin-coating, en utilisant une solution à 20 mg.mL^{-1} dans le chlorobenzène agitée pendant une nuit à 50°C et filtrée avec un filtre PTFE 0,2 μm, puis déposée à 2 500 tr.min^{-1} pendant 60 s.

2.1.5 Évaporation de l'électrode supérieure

Les dispositifs sont terminés par le dépôt de l'électrode supérieure. De même que le TPBi, tous les dispositifs PeLEDs ont été fabriqués exclusivement avec une électrode supérieure composée d'une bicouche LiF/Al (dont l'intérêt a été discuté à la section 1.5.2). Le LiF est ainsi déposé sur toute la surface de l'échantillon par évaporation thermique d'un cristal placé dans un creuset en tungstène, à une vitesse de 0,1-0,2 Å.s^{-1} pour une épaisseur d'environ 1 nm. L'électrode d'aluminium (fournisseur : Neyco) est enfin déposée à travers un masque d'électrode permettant de définir 4 PeLEDs, chacune ayant une surface émissive de 10,5 mm^2. Avant le dépôt, les échantillons sont "grattés" du côté de l'électrode d'ITO pour permettre le contact entre les électrodes d'Al et d'ITO pour les mesures électro-optiques des dispositifs (Figure 2.1 , étape n° 4). Les lingots d'Al sont également placés dans un creuset en tungstène, et la couche est évaporée à une vitesse comprise entre 5 et 20 Å.s^{-1}, pour une épaisseur finale d'environ 100 nm.

La fabrication des celulles solaires pérovskites est quant à elle terminée par l'évaporation thermique de 30 nm de calcium (Ca) et 70 nm d'Al en utilisant le même masque d'électrode permettant de définir 4 surfaces actives sur chaque échantillon.

2.2 Analyses physico-chimiques des matériaux

Dans cette section, les méthodes expérimentales permettant de caractériser les matériaux et les dispositifs sont décrites et les paramètres de mesures sont précisés.

2.2.1 Morphologie de surface des couches minces

La morphologie des films a été régulièrement observée à l'aide d'un microscope optique (Karl Zeiss, Axio Imager), surmonté d'un appareil photo Nikon D90. Des lentilles de divers grossissement ont été utilisées (de x5 à x50).

Pour pouvoir observer la microstructure (notamment des matériaux pérovskites) à l'échelle du micromètre ou du nanomètre, un Microscope à Force Atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*) est utilisé (modèle Innova de la société Bruker). Cette méthode repose sur la mesure de la déviation d'un levier causée par l'interaction entre les atomes de l'apex d'une pointe située sur ce levier avec les atomes à la surface d'un matériau. L'amplitude de la déflexion induite par les interactions avec la surface est suivie grâce à un laser focalisé sur le levier. Ici le mode "tapping" est utilisé, dans lequel le levier vibre à sa fréquence de résonance, à une amplitude choisie. Les mesures de profils de surface par AFM renseignent notamment sur la rugosité de surface, la taille et la nature des grains constituant le matériau. Les tailles de grains sont mesurées seulement lorsque les joints de grains sont bien visibles, en supposant ces grains circulaires et en évaluant ainsi leur diamètre. Cette hypothèse implique des résultats approximatifs, qui permettent néanmoins de comparer des différences importantes de taille de grains. Les valeurs de rugosité renseignées dans ce manuscrit sont des rugosités quadratiques moyennes (RMS pour *Root Mean Square* en anglais) : cette rugosité RMS est la moyenne quadratique des hauteurs du profil par rapport à la ligne de base.

Les épaisseurs des couches minces ont été mesurées par un profilomètre tactile Alpha-Step IQ de la marque KLA Tencor. La précision des mesures effectuées et de ± 5 nm.

Enfin, des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur certaines couches de transport de trous pour évaluer la mouillabilité des couches de pérovskite sur ces matériaux. Les angles de contact de l'eau ont été déterminés à l'aide d'un équipement DSA 100 de la société Kruss situé au laboratoire ISM de Bordeaux. Les valeurs fournies sont des moyennes des valeurs obtenues sur les 2 points triple de chaque côté de la goutte et cela sur plusieurs dépôts de goutte.

2.2.2 Diffraction des rayons X

Pour déterminer la structure cristalline des pérovskites quasi-2D fabriquées dans le cadre de cette thèse, des mesures de Diffraction des Rayons X (DRX) ont été effectuées. Le principe de la diffraction des rayons X est décrit à la Figure 2.2. Dans cette configuration, l'échantillon est placé au centre d'un support autour duquel la source de rayons X et le détecteur pivotent de manière symétrique (Figure 2.2 (a)). La rotation symétrique de la source et du détecteur durant la mesure permet de récolter les rayons X diffractés. Lorsque le demi-angle de déviation θ satisfait l'équation de Bragg :

$$2dsin(\theta) = n \cdot \lambda \tag{2.1}$$

où d est la distance entre deux plans cristallographiques (Figure 2.2 (b)), λ est la longueur d'onde du rayon X, et n est un entier, l'interférence constructive entre les faisceaux incidents parallèles induit un flux important de photons X sur le détecteur, formant des pics de diffraction sur le diffractogramme résultant.

Les mesures ont été effectuées dans le cadre de cette thèse sur un équipement Bruker D8 Advance, appartenant à l'école d'ingénieur ENSCBP. Le rayonnement X est formé par un tube de cuivre, donnant une raie d'émission K-α de 0,154 nm. Le pas de mesure concernant l'angle 2θ est de 0,02°, l'intégration est de 0,2 s par point.

2.2.3 Spectrométrie photoélectronique UV - UPS

La spectrométrie de photoélectrons est une technique puissante pour la détermination des niveaux énergétiques d'intérêt dans le domaine des semi-conducteurs. Elle provient de la loi photoélectrique d'Einstein indiquant que pour une molécule libre, l'énergie cinétique d'un

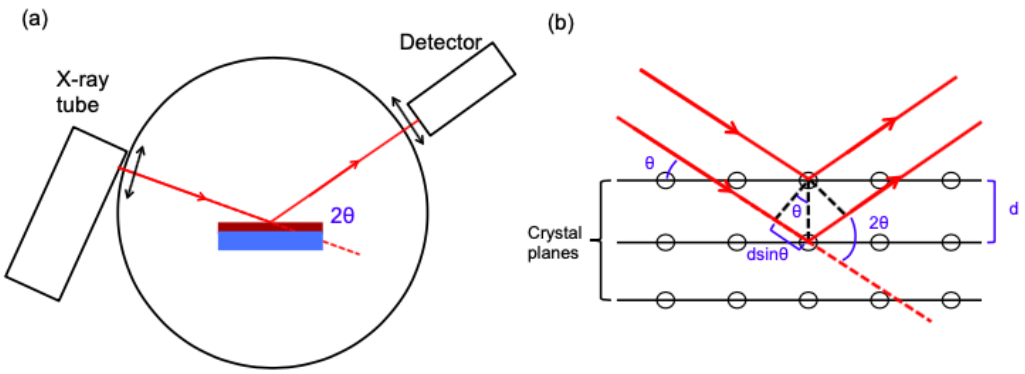


Figure 2.2 – Représentation schématique du fonctionnement de la diffraction des rayons X : (a) Schéma simplifié de l'équipement ; (b) Schéma représentant les plans cristallographiques et indiquant les angles utilisés dans la loi de Bragg

photoélectron émis est égale à la différence entre l'énergie du photon incident et une énergie d'ionisation correspondant à l'énergie d'une orbitale moléculaire occupée. En fonction de la source d'excitation, différentes gammes d'énergie de photoélectrons et résolutions sont atteintes. Par exemple, tandis qu'un rayonnement X permet d'exciter les électrons de cœur des éléments, l'utilisation d'un rayonnement UV permet de sonder les niveaux de bords de bande des matériaux avec une meilleure précision. La spectrométrie photoélectronique UV (UPS, *UV Photoelectron Spectroscopy*) est très sensible à la surface, avec une sensibilité en profondeur de l'ordre de 5-10 nm.

Le rayonnement UV est dans ce cas induit par une lampe à décharge utilisant un gaz d'hélium, produisant des rayons He I d'énergie 21,22 eV. Les mesures ont été réalisées à la plateforme de recherche ELORPrintTec à Bordeaux. La pression de la chambre de mesure est de l'ordre de $3{,}5.10^{-7}$ mbar. L'équipement a été calibré avec une électrode d'or pour placer le niveau de Fermi à 0 eV. Deux modes d'analyse ont été utilisés pour mesurer précisément les états de la bande de valence. Un mode "FAT" (pour *Fixed Analyzer Transmission*) avec une polarisation de 4 V a été utilisé pour déterminer la position de la coupure des électrons secondaires (SECO pour *Secondary-Electron Cut-Off*), correspondant aux électrons ayant juste assez d'énergie pour quitter l'échantillon. Le mode "FRR" (pour *Fixed Retardation Energy*) a par ailleurs été utilisé pour mesurer avec plus de précision la région de la bande de valence, et déterminer ce que l'on appelle couramment le *HOMO onset* ($HOMO_{on}$), c'est-à-dire la position des premiers niveaux attribuables à la bande de valence. Suite à la détermination de ces valeurs, il est alors possible d'estimer la valeur du potentiel d'ionisation I_p du matériau :

$$I_p = h\nu - (SECO - HOMO_{on}) \tag{2.2}$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon incident (21,22 eV). On peut également déterminer le travail de sortie WF en soustrayant la valeur de I_p par la valeur $HOMO_{on}$.

2.2.4 ToF-SIMS

L'analyse de composition en 3D par spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS, de l'anglais *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*), est une méthode d'analyse élémentaire en profondeur de matériaux et empilement de matériaux. La méthode ToF-SIMS, décrite schématiquement en Figure 2.3 (a), consiste à propulser un faisceau d'ions primaires (Ar^+, Cs^+, O_2^+, Xe^+, Bi^+, etc.) pulsé à la surface d'un échantillon pour provoquer une fragmentation en cascade. Cela

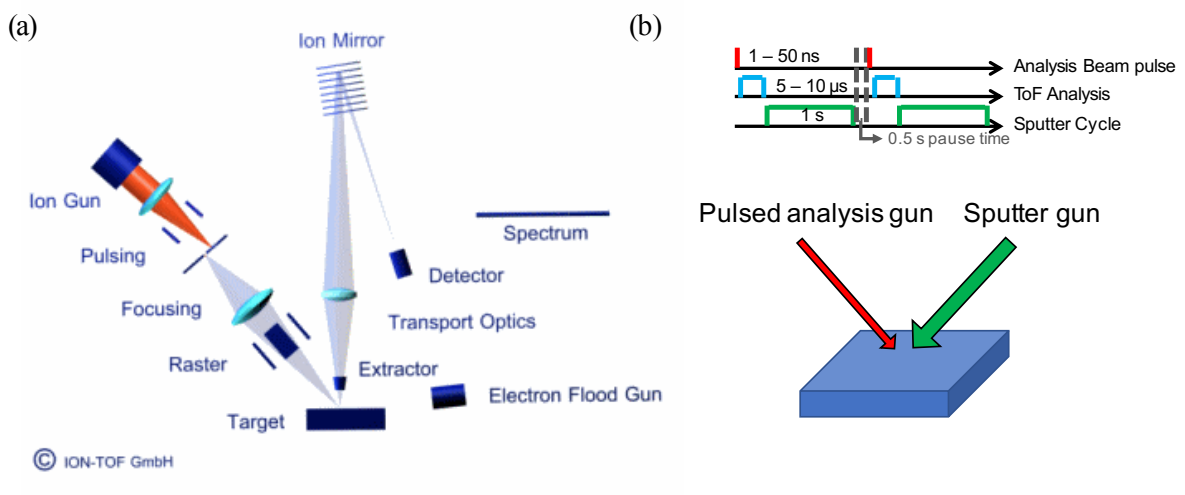


Figure 2.3 – (a) Représentation schématique d'un équipement d'analyse ToF-SIMS ; (b) Illustration de l'utilisation simultanée du faisceau d'ions primaires et d'un canon de pulvérisation pour réaliser des profils en profondeur d'un échantillon, montrant l'alternance entre les cycles de pulvérisation et d'analyse. Adapté d'une présentation de J.P. Barnes

résulte en la désorption des électrons et ions secondaires des premières monocouches de l'échantillon. Les ions secondaires peuvent alors être accélérés et leur masse déterminée en mesurant le temps exact auquel ils atteignent le détecteur (d'où le terme "temps de vol"). Les ions primaires incidents ont typiquement une énergie de 1 à 60 keV. Elle permet la détection de molécules et de leurs fragments (pour tout type d'élément), a une résolution en profondeur autour de 1 nm, une résolution latérale proche de 50 nm, et une limite de détection de l'ordre du ppm au ppb. En couplant le faisceau d'ions avec un canon de pulvérisation, il est possible de réaliser des profils en profondeur d'un échantillon, en alternant des cycles de pulvérisation avec des cycles d'analyse élémentaire (comme détaillé en Figure 2.3 (b)).

Dans le cadre de cette thèse, les caractérisations ont été menées en collaboration avec la PlateForme de NanoCaractérisation (PFNC) du CEA à Grenoble. Les profils en profondeur de ToF-SIMS ont été réalisés avec un spectromètre ION TOF ToF-SIMS V (ION-TOF GmbH, Munster, Allemagne). Un faisceau d'ions Bi_3^+ pulsé d'une énergie de 15 keV est utilisé comme faisceau d'analyse, avec un courant mesuré de l'ordre de 0,1 - 0,3 pA. La pulvérisation est accomplie à l'aide d'un faisceau d'ions Cs^+ avec un courant de 48 nA. Les aires matricielles sont de 300 x 300 µm^2 pour la pulvérisation et 100 x 100 µm^2 pour l'analyse. La pression dans la chambre d'analyse est autour de 9.10^{-9} mbar pendant les mesures. Les faisceaux sont opérés en mode non-interlacé, alternant un cycle d'analyse et 20 cycles de pulvérisation. Avant chaque cycle d'analyse, une pause de 2 s est appliquée pour compenser les charges à la surface de l'échantillon en utilisant un canon à flux d'électrons d'une énergie de 20 V. Les ions négatifs ayant une gamme de masse telle que m/z = 0-900 sont analysés, permettant de suivre les ions caractéristiques pendant le profil en profondeur. L'intensité du pic de Br^- saturant le détecteur a été atténuée, sauf précision explicite, en utilisant une grille dans l'analyseur, d'un facteur 100 pour visualiser ses variations.

2.3 Caractérisations optiques des films et électro-optiques des dispositifs

2.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre double faisceau UV-visible (Safas UVmc2). Les matériaux à caractériser ont été déposés alternativement sur verre ou sur PEDOT:PSS en fonction des expériences. Aucune lame de référence n'a été placée sur le faisceau de référence, car en fonction des conditions d'expérience (notamment la variation d'épaisseur des couches), la prise de référence sur le substrat brut peut induire des erreurs de mesures. Néanmoins, les spectres sont exclusivement observés entre 350 et 800 nm, gamme de longueurs d'onde dans laquelle l'absorption du verre et du PEDOT:PSS est quasiment nulle. Le temps d'intégration est de 0,1 s, le pas de mesure de 2 nm.

À partir du spectre d'absorption d'un matériau semi-conducteur, l'énergie de bande interdite (bandgap) optique E_g peut être estimée grâce à l'équation de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = B \cdot (h\nu - E_g) \tag{2.3}$$

où α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ l'énergie d'un photon, B une constante, et l'exposant $^{1/r}$ dépend de la nature du bandgap. Dans le cas des semi-conducteurs pérovskites, le bandgap étant direct, la constante r vaut 1/2. Ainsi, en traçant les valeurs de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$, il est possible d'estimer le bandgap optique en traçant une tangente à la partie linéaire de cette courbe et en prenant l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses.

2.3.2 Spectroscopie de photoluminescence

Une information très importante pour les applications d'émission de lumière est le spectre de PhotoLuminescence (PL) du matériau émissif. Celui-ci est obtenu en excitant le matériau avec un faisceau monochromatique (proche du maximum d'absorption) et en mesurant la quantité de photons émis par le matériau en fonction de la longueur d'onde. Les spectres PL sont ici enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre de la marque PTI, utilisant une lampe au xénon muni d'un monochromateur pour l'excitation, et un monochromateur ainsi qu'un photomultiplicateur pour la mesure de la lumière émise. La longueur d'onde d'excitation est de 370 nm, le pas de mesure est de 0,5 nm, le temps d'intégration de 0,2 s. Toutes les mesures sont effectuées à l'air ambiant, mais en prenant soin de positionner rapidement les échantillons dans le fluorimètre et de débuter les mesures sans attendre, pour éviter une dégradation à l'humidité ambiante.

2.3.3 Spectroscopie d'électroluminescence

L'équivalent du spectre PL sur les dispositifs complets est le spectre d'ÉlectroLuminescence (EL), qui permet de vérifier si les phénomènes responsables de l'émission de lumière sont les mêmes, que l'excitation soit lumineuse ou électrique. Celui-ci est obtenu en appliquant un courant constant à la diode à mesurer, et en analysant la lumière émise à l'aide d'un spectromètre (HR2000, Ocean Optics) relié à une fibre optique placée au-dessus de l'échantillon. Le temps d'intégration est varié entre 0,2 et 1 s en fonction de l'intensité du signal émis par la diode, pour avoir un signal suffisamment résolu.

2.3.4 Caractéristiques J-V-L

Les caractéristiques Densité de courant-Tension-Luminance (J-V-L) sont mesurées à l'aide d'une source de tension Keithley 4200, et l'intensité d'EL est enregistrée avec un photodétecteur en silicium (Hamamatsu S2281-01, d'une surface de 100 mm^2, muni d'un pré-amplificateur Hamamatsu C9329). La luminance est calibrée à l'aide d'un luminancemètre Minolta CS-100. Toutes les mesures sont réalisées en BAG, sous atmosphère inerte.

Notons que certaines PeLEDs présentent une évolution importante de leur caractéristique J-V-L en répétant les mesures : notamment, la luminance peut augmenter substantiellement (jusqu'à doubler dans certains cas) après une dizaine de balayages, tandis que le courant est régulièrement réduit après plusieurs mesures. Cela peut provenir d'une réorganisation du matériau actif lors de la polarisation du dispositif, notamment dû à la migration des ions composant la pérovskite. Pour pallier à ce souci de reproductibilité de mesure, plusieurs précautions ont été prises pour comparer le plus précisément possible les échantillons. Premièrement, les balayages sont effectués à une vitesse importante (typiquement supérieure à 0,5 V/s), et sont arrêtés lorsque l'efficacité maximale du dispositif est atteinte, de manière à éviter l'effet de "roll-off" observé à forte densité de courant et provoquant une forte chute de luminance, ce qui indique une dégradation des cellules. Deuxièmement, les caractéristiques J-V-L présentées dans ce manuscrit sont celles dont l'efficacité est maximale. Sur certains dispositifs, cela implique de répéter le balayage en tension de nombreuses fois avant d'obtenir une efficacité maximale. Lorsque cette efficacité maximale est atteinte, l'application de balayages supplémentaires induit une légère diminution d'efficacité, et seule la caractéristique ayant la plus grande efficacité est enregistrée. Une moyenne des résultats est alors réalisée sur les 4 cellules de chaque substrat, et ce sur plusieurs substrats. Il est également possible, plutôt que d'effectuer de nombreux balayages successifs, d'appliquer un courant constant pendant quelques dizaines de secondes (généralement moins d'une minute) en observant l'augmentation de luminance au cours du temps, jusqu'à que cette luminance stagne. Le courant appliqué est tel que la luminance initiale est faible (pour ne pas dégrader les cellules), de l'ordre de 100 à 500 $cd.m^{-2}$. Ainsi, la réalisation de balayages en tension consécutifs à ce courant constant indique des caractéristiques J-V-L relativement stables et reproductibles, avec un maximum d'efficacité atteint dès la première mesure.

Il est également important de noter que la stabilité des PeLEDs fabriquées dans cette thèse est relativement faible. Cette question de stabilité est peu abordée dans ce manuscrit et des travaux dédiés seraient nécessaires pour étudier plus en détail cette question dans le but de l'améliorer. En effet, des mesures sporadiques de stabilité ont indiqué des valeurs de T_{50} (temps nécessaire pour que la luminance atteigne 50 % de sa valeur initiale) de l'ordre de quelques minutes seulement, pour une luminance initiale de 500 $cd.m^{-2}$. La stabilité en stockage (sous atmosphère inerte) est également faible, avec notamment une forte augmentation de la tension de fonctionnement dès 24 à 48 h de stockage. Ce comportement limite le temps d'utilisation des dispositifs après fabrication, et impose de mesurer les dispositifs dans les 24 h après leur réalisation.

2.4 Conclusion du chapitre

Dans ce second chapitre, les procédés de fabrication et de caractérisation des couches minces et dispositifs réalisés dans ce projet ont été détaillés. Notamment, les méthodes expérimentales, les équipements, et les paramètres utilisés ont été décrits. Dans le chapitre suivant, nous aborderons les méthodes adoptées pour améliorer les dispositifs PeLEDs, et discuterons des défis inhérents à cette technologie.

Chapitre 3

Importance de la couche active pérovskite - Optimisations

3.1 Choix du système : précurseurs

3.1.1 Pérovskite 3D $FAPbBr_3$

3.1.1.1 Fabrication des couches minces

La première étape pour fabriquer une couche pérovskite de bonne qualité est de sélectionner judicieusement les précurseurs à mélanger en solution. Comme indiqué dans la section 1.1.3, de nombreux précurseurs différents peuvent être utilisés pour former une structure pérovskite. Nous avons d'abord choisi le système 3D $FAPbBr_3$, formé en mélangeant des poudres de FABr (bromure de formamidinium) et $PbBr_2$ (bromure de plomb) dans un solvant de DMSO, l'utilisation de ce système ayant permis de fabriquer des PeLEDs avec des performances intéressantes d'après la littérature[187,188]. Par ailleurs, le formamidinium est préféré au méthylammonium, ce dernier ayant montré des temps de vie des porteurs et une stabilité thermique inférieurs[189]. Les détails pratiques de fabrication sont indiqués dans le Chapitre 2.

Les premiers tests ont montré des performances relativement moyennes avec ce système, nécessitant diverses optimisations pour obtenir des films de bonne qualité et des dispositifs fonctionnels. Notamment, les premiers films fabriqués sur substrat de verre par spin-coating présentaient une taille de grains élevée (de l'ordre de 600-800 nm) et une couverture du substrat incomplète (Figure 3.1 (a)), quelle que soit la vitesse de rotation du substrat. Or il est généralement préférable de fabriquer des grains de faible taille (< 100 nm) pour des PeLEDs efficaces, de manière à augmenter l'énergie de liaison des excitons relativement faible dans les matériaux pérovskites et ainsi faciliter les recombinaisons radiatives nécessaires pour l'émission de lumière. Pour remédier à cela, la méthode d'anti-solvant a rapidement été implémentée lors de la fabrication des films. Le principe et les intérêts de cette méthode ont été développés dans la section 1.4.2.2. Ici le chlorobenzène a été utilisé pour accélérer drastiquement l'évaporation du DMSO et la cristallisation. La Figure 3.1 (b) montre l'amélioration nette de la qualité du film en utilisant l'anti-solvant avec une vitesse de rotation inférieure ou égale à 2 000 $tr.min^{-1}$: la couverture du substrat est complète et la taille des grains est fortement réduite.

La réalisation d'un profil de surface par Microscopie à Force Atomique (AFM) sur une zone plus petite permet de voir de façon plus marquée la réduction de taille des grains avec l'ajout d'anti-

187. Lianfeng Zhao et al. *Advanced Materials*. P. 1-6, 2018.
188. Tiankai Zhang et al. *Science Bulletin*. P. 1832-1839, 2020.
189. Seungjin Lee et al. *Advanced Science* , 2018.

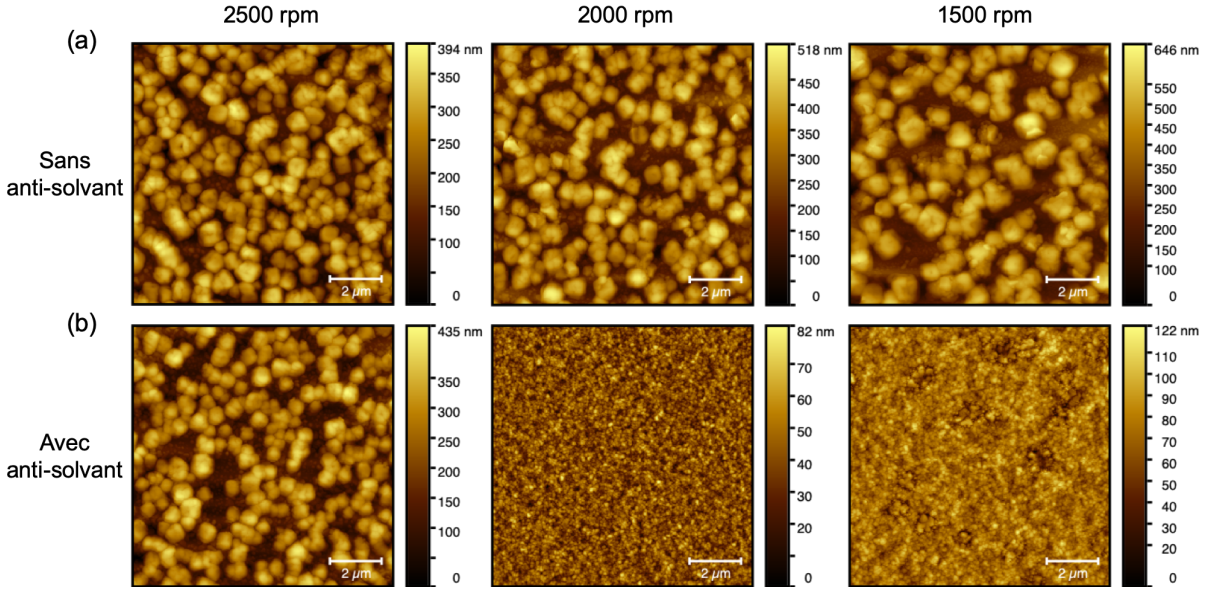


Figure 3.1 – Profil de surface obtenu par AFM d'un film de pérovskite $FAPbBr_3$ déposé par spin-coating sur un substrat de verre à différentes vitesses de rotation, (a) sans anti-solvant et (b) avec ajout d'anti-solvant

solvant pour une vitesse de spin-coating de 2 000 tr.min^{-1} (Figure 3.2 (a)) : les grains ont alors une taille moyenne de 110 nm, permettant d'améliorer le confinement spatial des excitons pour promouvoir les recombinaisons radiatives. L'ajout d'anti-solvant permet également de réduire la rugosité moyenne (RMS) des films, de 90 nm sans à 6 nm avec, améliorant la qualité des interfaces avec les couches adjacentes. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus sur des systèmes similaires comme le $MAPbBr_3$ avec la méthode d'anti-solvant[31] (Figure 3.2 (b)), et donnent un premier aperçu de l'intérêt déterminant de cette méthode pour la fabrication de PeLEDs efficaces. Une étude plus détaillée de cette technique est proposée dans la section 3.4.2.

Les propriétés optiques de la couche mince obtenue avec anti-solvant à une vitesse de spin-coating de 2 000 tr.min^{-1} sont représentées sur la Figure 3.3. Le film mince, de couleur orangée (encart de la Figure 3.3) et de 130 ± 13 nm d'épaisseur, présente un pic de fluorescence à 537 nm ainsi qu'un bord de bande d'absorption centré sur la même longueur d'onde, correspondant à une émission de lumière dans le vert. Cette concordance entre le bord de bande d'absorption et le pic de photoluminescence confirme la faible énergie de liaison d'exciton, impliquant des recombinaisons majoritairement bande-à-bande entre les porteurs. Il est alors possible de déterminer le bandgap optique de ce matériau $FAPbBr_3$ en utilisant le diagramme de Tauc (la méthode de calcul est détaillée dans la section 2.3) : celui-ci est estimé à 2,28 eV, ce qui est cohérent avec la position du pic de PL et les valeurs de la littérature[189,190].

31. Himchan Cho et al. *Science*. P. 1222-1226, 2015.
189. Seungjin Lee et al. *Advanced Science* , 2018.
190. Xiaoli Zhang et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*. P. 24242-24248, 2018.

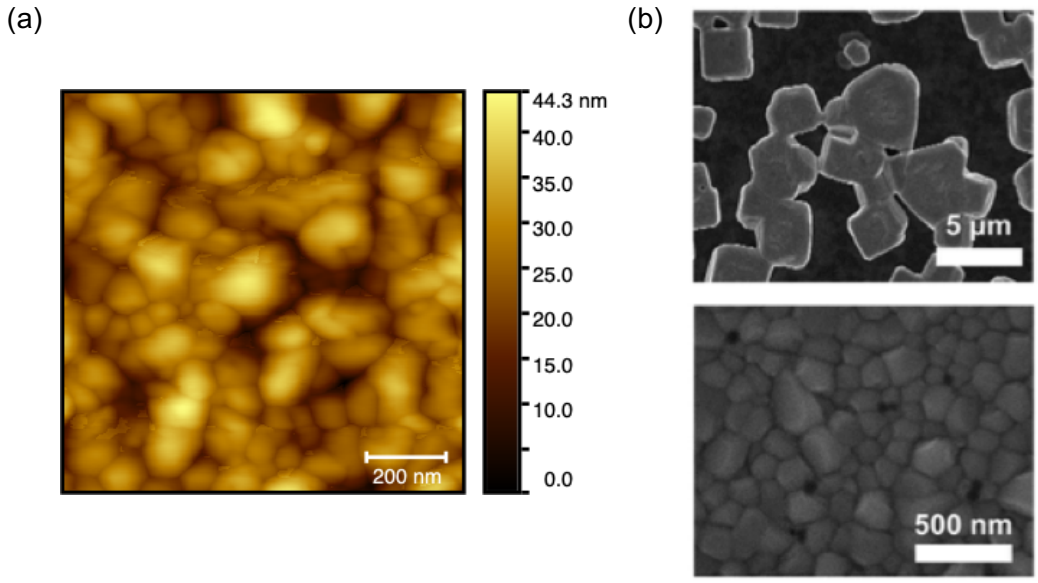


Figure 3.2 – (a) Profil de surface AFM d'1 μm de côté d'un film de pérovskite $FAPbBr_3$ déposé par spin-coating sur un substrat de verre à 2 000 tr.min^{-1} avec ajout d'anti-solvant. (b) Images de microscope électronique à balayage (MEB) de films $MAPbBr_3$ sans (haut) et avec (bas) anti-solvant, tiré de la littérature[31]

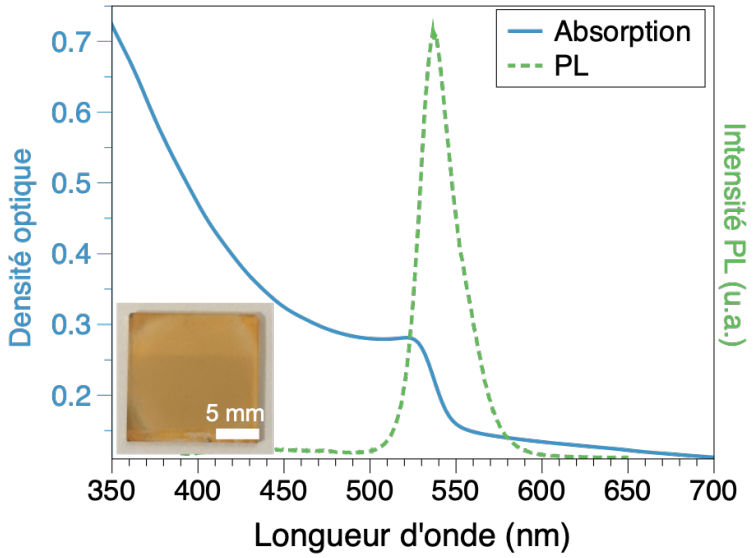


Figure 3.3 – Spectres d'absorption UV-visible et de photoluminescence d'un film de $FAPbBr_3$ déposé par spin-coating à 2 000 tr.min^{-1} avec ajout d'anti-solvant. Coin inférieur gauche : photographie d'un film de $FAPbBr_3$ déposé sur un substrat ITO/PEDOT:PSS

3.1.1.2 Intégration dans des dispositifs PeLEDs

Puis nous avons fabriqué des dispositifs PeLEDs avec le $FAPbBr_3$ comme matériau actif. Pour cela nous avons utilisé l'empilement ITO/PEDOT:PSS/$FAPbBr_3$/TPBi/LiF/Al (détails de fabrication dans la section 2.1), qui est une structure couramment adoptée pour la fabrication de PeLEDs[39,45,84,191]. Les caractéristiques de ces premiers dispositifs furent relativement mauvaises : bien qu'il fût possible d'observer une légère émission de lumière verte, la luminance était alors de seulement quelques cd.m^{-2}, avec un courant très élevé approchant les 1 A.cm^{-2} à 5 V. Dans l'objectif de diminuer le courant de fonctionnement, nous avons alors décidé d'augmenter l'épaisseur de la couche active pour limiter les possibles courts-circuits pouvant exister entre les couches adjacentes à la pérovskite, lorsque cette dernière n'est pas bien homogène.

Nous avons pour cela modifié la concentration en Pb^{2+} des précurseurs, de 0,6 mol.L^{-1} à 1 et 1,4 mol.L^{-1}, permettant de modifier l'épaisseur de 130 nm à 240 ± 22 nm et 460 ± 11 nm, respectivement. Comme l'indique la Figure 3.4, l'augmentation de cette épaisseur a permis à la fois de diminuer le courant de fuite et le courant de fonctionnement, tout en augmentant la luminance des dispositifs. Cela peut s'expliquer par la réduction des chemins de court-circuit et le volume plus important de pérovskite disponible pour la production de recombinaisons radiatives en épaississant la couche. Il est important de noter que la source de tension utilisée pour effectuer la mesure possède une protection interne ne permettant pas de dépasser des courants de fonctionnement supérieurs à 100 mA : c'est la raison pour laquelle le courant du dispositif ayant une couche active concentrée à 0,6 mol.L^{-1} sature à partir de 5 V. Par ailleurs, l'utilisation d'une couche active de 460 nm d'épaisseur (1,4 mol.L^{-1}) ne semble pas améliorer les performances comparé à une couche active de 240 nm (1 mol.L^{-1}). Les niveaux de luminance ne sont ici toujours pas satisfaisants (inférieurs à 40 cd.m^{-2}, rendant tout juste détectable à l'œil nu l'émission de lumière), tout comme les courants de fonctionnement, impliquant des efficacités très faibles, inférieures à 0,01 cd.A^{-1}. De plus, l'épaississement des couches engendre des films inhomogènes et l'apparition de spirales au centre de la couche (photographie de la Figure 3.4). Après de multiples essais de modification des paramètres de spin-coating, nous n'avons pas été en mesure de supprimer ce phénomène sur les films épais de pérovskite.

Pour définir si ces faibles performances proviennent de la couche active ou de l'empilement utilisé, nous avons fabriqué des dispositifs similaires en remplaçant la couche de $FAPbBr_3$ par une couche de Super Yellow, un polymère semi-conducteur réputé dans le domaine des OLEDs[192] et émettant dans le jaune (Figure 3.5). Son spectre d'électroluminescence (EL) indique un pic d'émission à 545 nm et une largeur à mi-hauteur de 90 nm. Les caractéristiques J-V-L des dispositifs à base de Super Yellow (Figure 3.5 (b)) révèlent des performances bien meilleures qu'avec la pérovskite $FAPbBr_3$: en effet, à des tensions équivalentes la densité de courant et la luminance sont respectivement bien plus faible et bien plus élevée pour les OLEDs à base de Super Yellow (typiquement 12 mA.cm^{-2} et 680 cd.m^{-2} à 6 V), et il est possible de pousser la tension bien plus loin pour obtenir des luminances de l'ordre de 30 000 cd.m^{-2} (à 11 V). La photographie de la Figure 3.5 (b) illustre l'émission de lumière jaune intense et homogène sur toute la cellule du dispositif. Leurs performances sont ainsi relativement élevées, jusqu'à 7 cd.A^{-1}. Ces valeurs sont similaires à celles de la littérature sur ce matériau actif avec des empilements comparables : par exemple, Talik *et al.* ont obtenu une efficacité de 10,1 cd.A^{-1} avec une électrode supérieure de LiF/Al[193], et Burns *et al.* ont atteint une valeur de 12,0 cd.A^{-1} en optimisant les paramètres de recuit du Super Yellow[194].

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
45. Qi Wang et al. *Nature Communications* , 2019.
84. Wentao Bi et al. *Organic Electronics*. P. 216-221, 2018.
191. Jun Xing et al. *Nature Communications*. P. 3541, 2018.
192. Amruth C et al. *Scientific Reports*. P. 8493, 2019.
193. N. A. Talik et al. *Journal of Physics D : Applied Physics* , 2016.
194. Samantha Burns et al. *Scientific Reports*. P. 40805, 2017.

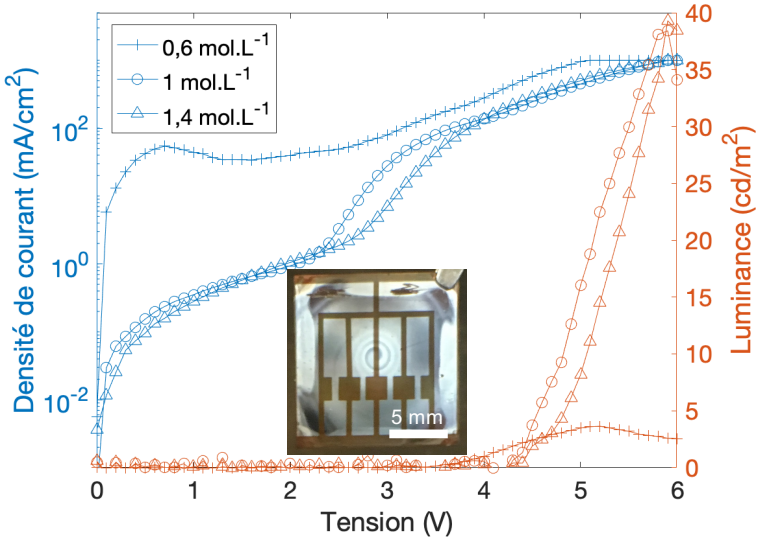


Figure 3.4 – Caractéristiques J-V-L de PeLEDs utilisant une couche active de $FAPbBr_3$ de différentes concentrations. Photographie : prise de vue d'un dispositif PeLED à la concentration de 1,4 mol.L^{-1} du côté de l'électrode d'aluminium, exacerbant l'apparition de spirales sur les films de pérovskite épais

Ces résultats indiquent que l'empilement de couches utilisé est capable de produire des dispositifs de haute efficacité. Si les dispositifs à base de $FAPbBr_3$ ont des performances quasi-nulles, c'est probablement d'une part car les niveaux d'énergies des couches de transport sont plus adaptés au Super Yellow qu'à la pérovskite[195], et d'autre part car la couche active $FAPbBr_3$ n'est pas efficace pour convertir les porteurs de charges en photons. Il est donc nécessaire à la fois d'optimiser l'empilement des dispositifs (ce qui sera discuté au Chapitre 5) et d'améliorer la couche active pérovskite.

195. Nidya Chitraningrum et al. *AIP Advances* , 2018.

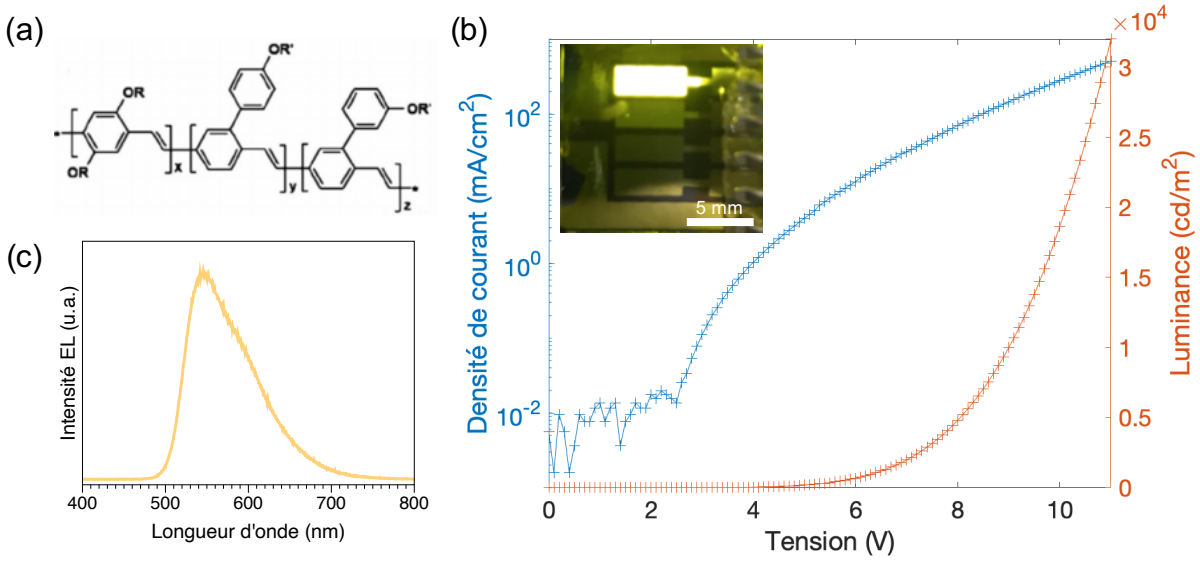


Figure 3.5 – Présentation du Super Yellow et de ses performances : (a) Structure chimique ; (b) Caractéristique J-V-L d'un dispositif à base de Super Yellow en utilisant la structure ITO/PEDOT:PSS/Super Yellow/TPBi/LiF/Al. En haut à gauche est présentée une photographie d'une cellule en fonctionnement ; (c) Spectre d'électroluminescence

3.1.2 Réduction de dimension : pérovskites quasi-2D

3.1.2.1 Ajout d'un cation volumineux : effet sur les dispositifs

Comme nous l'avons évoqué plus haut dans la section 1.4.4, un des moyens les plus efficaces pour augmenter l'efficacité des dispositifs PeLEDs et qui a permis des avancées majeures dans les performances de ceux-ci est la réduction de la dimension du matériau pérovskite. En prenant comme référence la pérovskite 3D $FAPbBr_3$, nous avons ainsi modulé sa dimension en modifiant la composition de ses précurseurs. Pour cela, nous avons inséré un cation de phényléthylammonium (PEA^+, dont la structure chimique est représentée sur la Figure 3.6 (a)) dans la structure 3D, cation dont la taille ne permet pas de satisfaire le facteur de tolérance de Goldschmidt, ce qui force la séparation de certains feuillets inorganiques pour créer des structures quasi-2D. Ce choix de cation a été motivé par les résultats de l'équipe de J. You qui a atteint avec cette composition une EQE de 14,4 %[39], l'une des plus importantes au début de ce projet de thèse. Ainsi, une pérovskite quasi-2D de composition $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ (PEAFAPB) a été fabriquée. Néanmoins, nous avons vu que dans les films pérovskites quasi-2D des domaines de dimension variée coexistent en général. Le terme n_r est alors introduit et correspond à la stœchiométrie utilisée pour préparer les solutions, pour le différencier du terme n représentant les phases effectivement en présence dans la pérovskite. Cette différence sera essentielle quand on discutera des mélanges de phases dans le matériau, comme cela est généralement le cas dans les pérovskites quasi-2D. Ici une stœchiométrie $n_r = 3$ est utilisée initialement. La structure des dispositifs ainsi que les paramètres de dépôt de la couche active sont restés les mêmes que pour la pérovskite 3D, avec une concentration en précurseurs de 0,6 mol.L^{-1} pour les 2 systèmes.

Nous avons alors pu observer que le simple ajout d'une certaine quantité de cation PEA^+ dans la solution (ratio molaire de PEABr:FABr:$PbBr_2$ de 2:2:3) permettait d'améliorer substantiellement les performances des dispositifs (Figure 3.6 (b)). Tandis que la densité de courant est fortement réduite, typiquement de 1 A.cm^{-2} à 0,25 A.cm^{-2} à 6 V, la luminance est améliorée de plus de 3 ordres de grandeur, de 3 cd.m^{-2} à 4 500 cd.m^{-2}, et atteint même une valeur de 7 700 cd.m^{-2} à 7 V. Cette

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.

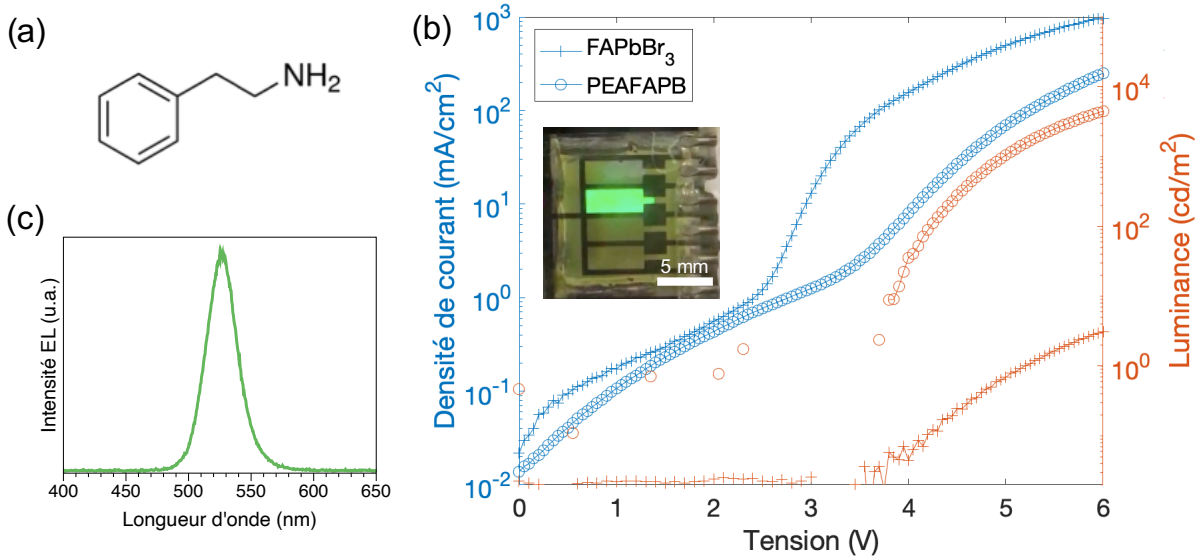


Figure 3.6 – (a) Structure chimique du phényléthylammonium (PEA) ; (b) Caractéristiques J-V-L de dispositifs PeLEDs ayant des couches actives de pérovskite 3D ($FAPbBr_3$) et quasi-2D (PEAFAPB, $n_r = 3$). Photographie : émission de lumière d'une cellule d'un dispositif à base de PEAFAPB en fonctionnement ; (c) Spectre d'électroluminescence d'un dispositif à base de PEAFAPB

luminance élevée permet alors d'observer l'émission de lumière homogène obtenue sur les dispositifs de PEAFAPB (photographie de la Figure 3.6 (b)). Les efficacités en courant et en puissance résultant de ces dispositifs sont respectivement de 1,8 cd.A^{-1} et 1,0 lm.W^{-1}. Le spectre d'électroluminescence, représenté en Figure 3.6 (c), indique une émission relativement étroite (FWHM = 30 nm) et donc une couleur très pure, avec un pic d'émission à 527 nm.

3.1.2.2 Propriétés optiques

Cette amélioration remarquable des performances en utilisant une structure quasi-2D provient principalement de l'accroissement du confinement quantique et diélectrique induit par la séparation de la structure pérovskite 3D en feuillets, augmentant la probabilité de recombinaisons radiatives à l'intérieur de ce matériau. Ainsi, tandis que la couleur des films est légèrement différente indiquant une absorption modifiée (Figure 3.7 (a)), en illuminant les films de $FAPbBr_3$ et de PEAFAPB avec une lumière UV il est possible d'observer la meilleure efficacité de fluorescence des films quasi-2D, ceux-ci ayant une intensité de fluorescence largement supérieure aux films 3D. Cela est confirmé par des mesures de photoluminescence indiquant une augmentation substantielle de son intensité (Figure 3.7 (b)) ; de plus, les rendements quantiques de photoluminescence (PLQY) de ces films sont largement différents, de 13,5 % pour PEAFAPB ($n_r = 3$) contre 1,2 % pour $FAPbBr_3$, pour une longueur d'onde d'excitation de 370 nm. Bien que ces valeurs de PLQY soient largement inférieures aux valeurs observées dans la littérature sur le même système[39] (probablement à cause d'une composition en phases quasi-2D différentes, comme discuté ci-dessous), elles permettent tout de même d'appréhender l'amélioration substantielle du rendement de photoluminescence en utilisant des structures quasi-2D, avec une augmentation d'un facteur 11 du PLQY par rapport à la structure 3D. Toutes ces observations indiquent que le confinement quantique et diélectrique induit par la formation de phases quasi-2D permet d'améliorer considérablement l'efficacité du matériau à favoriser les recombinaisons radiatives pour une meilleure émission lumineuse.

Une autre information importante est le décalage vers le bleu du pic de PL du film quasi-2D (527 nm contre 537 nm pour la pérovskite 3D), phénomène régulièrement attribué à l'effet de

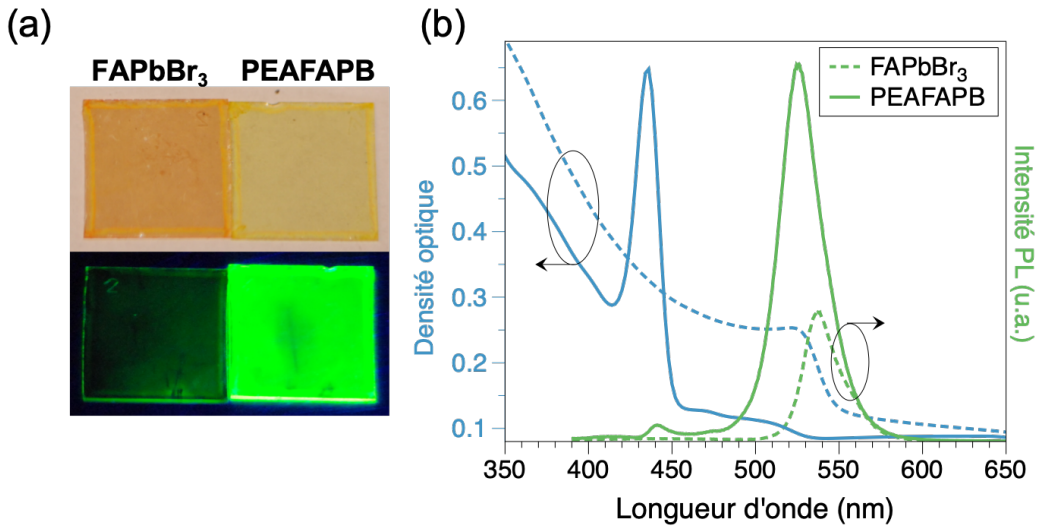


Figure 3.7 – (a) Photographie de films de $FAPbBr_3$ et de PEAFAPB sous lumière ambiante (haut) et lumière UV (bas) ; (b) Spectres d'absorption UV-visible et de photoluminescence de films de $FAPbBr_3$ et de PEAFAPB

confinement quantique et/ou diélectrique induit par le PEA^+[39]. Il est également possible de voir le pic de photoluminescence des pérovskites quasi-2D comme une combinaison de pics provenant de différentes phases : le décalage vers le bleu du pic indique ainsi que l'émission provient non seulement de la phase 3D mais également de phases quasi-2D, avec un n (nombre de feuillets inorganiques) relativement élevé. Ceci est corroboré par le léger élargissement du spectre de PL (FWHM = 30 nm pour la quasi-2D contre 25 nm pour la 3D). Par ailleurs, le spectre d'absorption UV-visible du PEAFAPB présente le même décalage vers le bleu, le bord de bande d'absorption du film quasi-2D étant également décalé autour de 525 nm. De plus, un pic d'absorption excitonique supplémentaire intense apparait autour de 440 nm, pic attribué à des phases à faible n, typiquement n = 2[196]. Ce pic est également observé sur le spectre de PL du film correspondant, indiquant une faible émission des phases de type n = 2. Le pic PL à 525 nm (correspondant aux phases 3D ou de n élevé) étant bien plus intense que celui à 440 nm, il semble donc que le film quasi-2D présente un mélange de phases avec des valeurs de n variées, et qu'un transfert énergétique entre phases se déroule des phases de faible n vers les phases à n élevé, ce qui explique que l'émission principale du film soit toujours dans le vert. Ce phénomène a déjà été observé dans des recherches précédentes et est expliqué plus en détails dans le paragraphe 1.3.2.2.

3.1.2.3 Ajustement anti-solvant

La nature des précurseurs ayant changé par rapport au $FAPbBr_3$, nous nous sommes questionnés sur l'impact sur la cristallisation de la pérovskite et notamment sur l'étape d'anti-solvant : le temps optimal d'ajout d'anti-solvant étant lié aux cinétiques de cristallisation des précurseurs et à la vitesse d'évaporation du solvant, ce temps peut avoir varié en ajoutant un précurseur. Les résultats présentés en Figure 3.8 indiquent que le temps d'ajout de l'anti-solvant influe fortement sur les performances des dispositifs : par rapport au dispositif sans anti-solvant, ceux avec un ajout d'anti-solvant à 10 et 20 s occasionnent une réduction des courants de fuite, des courants de fonctionnement inférieurs ou similaires, ainsi que des luminances progressivement meilleures, atteignant les 9 000 $cd.m^{-2}$ à 6 V pour un ajout à 20 s (Figure 3.8 (a)), et allant jusqu'à 14 000 $cd.m^{-2}$ à 7 V. Par contre, l'ajout de

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
196. Tai Cheng et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2020.

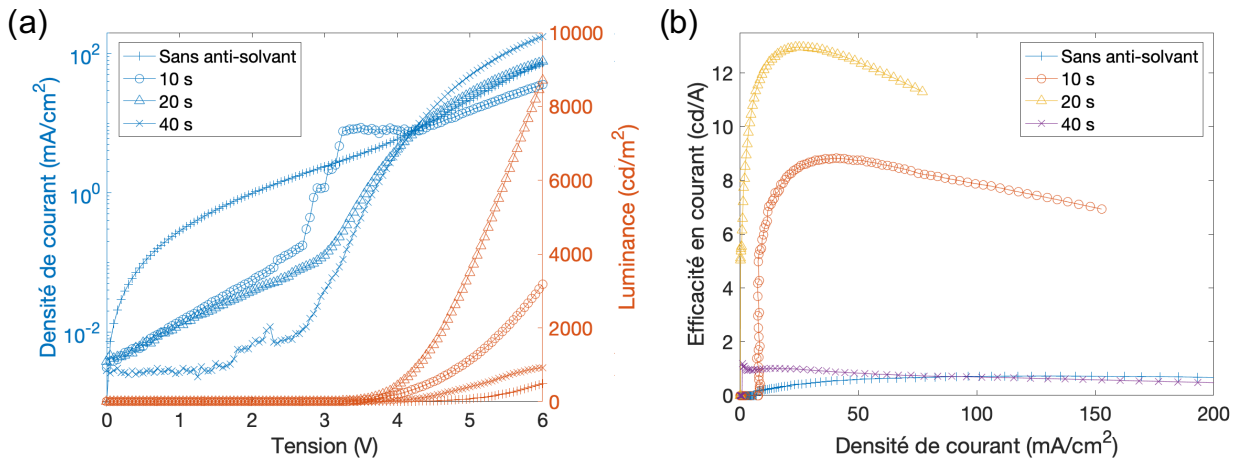


Figure 3.8 – Performances de dispositifs utilisant une couche active de PEAFAPB avec différents temps d'ajout d'anti-solvant : (a) Caractéristiques J-V-L ; (b) Efficacité en courant en fonction de la densité de courant

l'anti-solvant à 40 s, temps initialement optimisé pour le système 3D, provoque une augmentation du courant de fonctionnement et une baisse de luminance à des niveaux proches de celles obtenues sans anti-solvant (typiquement 1 000 cd.m^{-2} à 6 V). Cela suppose qu'à 40 s du début de la rotation, l'évaporation du solvant est déjà avancée et la phase de nucléation est quasiment finie, ne permettant pas à l'ajout d'anti-solvant d'induire la formation de nouveaux nucléi, d'où les résultats similaires aux dispositifs sans anti-solvant. Les efficacités en courant maximum de ces dispositifs sont alors de 0,7, 8,8, 13,1 et 1,0 cd.A^{-1} sans anti-solvant et avec anti-solvant à 10, 20 et 40 s, respectivement (Figure 3.8 (b)). L'efficacité en courant maximum obtenue avec l'ajout à 20 s est similaire aux efficacités observées très récemment dans la littérature pour le même système et des structures de dispositifs similaires[197,198]. Néanmoins, elles sont toujours largement inférieures à celles des meilleures PeLEDs vertes reportées dans la littérature[46,52,199], qui sont plutôt de l'ordre de 50 voire 100 cd.A^{-1}.

197. Feng Zhang et al. *Materials Chemistry Frontiers*. P. 1383-1389, 2020.
198. Haesook Kim et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. P. 117-121, 2020.
46. Kebin Lin et al. *Nature*. P. 245-248, 2018.
52. Young Hoon Kim et al. *Nature Photonics* , 2021.
199. Yang Shen et al. *ACS Nano*. P. 6107-6116, 2020.

3.2 Améliorations technologiques - Collaboration avec l'Université de Kyushu

Les performances de nos LEDs étant encore relativement éloignées de l'état de l'art, nous avons décidé de collaborer avec une équipe ayant des connaissances plus avancées sur le sujet. C'est ainsi que j'ai réalisé un séjour de 2 mois à l'Université de Kyushu à Fukuoka (Japon), dans le laboratoire OPERA (*Center for Organic Photonics and Electronic Research*), mobilité rendue possible par un financement du LabEx AMADEus. Ce laboratoire dirigé par le professeur Chihaya Adachi est spécialisé dans l'étude et le développement des dispositifs OLEDs. Il a notamment été pionnier dans le développement des nouvelles technologies d'OLEDs, les TADFs[200-202] (de l'anglais *Thermally Activated Delayed Fluorescence*), et se diversifie aujourd'hui avec des recherches sur les pérovskites, notamment les PeLEDs[203,204].

Grâce à cette collaboration, j'ai eu l'occasion d'améliorer nettement les performances de mes dispositifs, nécessitant pour cela diverses modifications dans le protocole de fabrication de ceux-ci. Il faut cependant noter que par manque de temps et de reproductibilité, aucune étude systématique n'a pu être réalisée pour comprendre les causes sous-jacentes à ces améliorations. Nous nous appuierons donc ici principalement sur la littérature pour en proposer des explications.

3.2.1 Modification du système

Les premières modifications majeures effectuées sur les dispositifs concernent la nature du solvant et de l'anti-solvant de la solution, les paramètres de spin-coating ainsi que la couche de transport des trous. En effet, nous avons remarqué que le remplacement du DMSO par le DMF permettait d'améliorer la morphologie des films de pérovskite quasi-2D. Les films préparés avec une solution de précurseurs dans le DMSO présentent une morphologie peu homogène, avec une coexistence de cristaux de très faible taille (de l'ordre de 45 nm de diamètre) et des larges cristaux de l'ordre de 300-600 nm, formant des ilots à la surface (Figure 3.9 (a)). Cela est préjudiciable pour l'efficacité des dispositifs, pour lesquels il est préférable d'avoir une morphologie homogène pour obtenir un bon contact entre les différentes couches, et limiter les courts-circuits lors de l'application d'un potentiel aux bornes des LEDs. L'utilisation du DMF pour solubiliser les précurseurs de la pérovskite PEAFAPB permet de supprimer ces ilots et d'avoir une rugosité plus faible (Figure 3.9 (b)), c'est pourquoi pour la suite des travaux nous avons gardé ce solvant pour nos solutions de pérovskites quasi-2D. Notons que la nature de l'anti-solvant a aussi dû être modifiée, car celle-ci est directement liée au solvant de la solution utilisé[205] : l'anti-solvant doit être sélectionné en fonction de sa capacité à dissocier les liaisons de coordination entre les molécules de solvant et l'ion central Pb^{2+}. Nous avons ainsi remplacé le chlorobenzène par le toluène comme anti-solvant de la solution de DMF.

Nous avons également modifié les paramètres de dépôt de la couche, en ajoutant une rampe de vitesse lors du spin-coating : la formation du film se fait alors avec une première étape de rotation à 500 tr.min^{-1} pendant 5 s pour améliorer l'étalement de la solution sur le substrat, puis une deuxième étape à 4 500 tr.min^{-1} pendant 20 s pour terminer l'évaporation du solvant. Le temps d'ajout d'anti-solvant optimal est également modifié, celui-ci étant lié à la vitesse de séchage du film lors de la rotation du substrat qui dépend à son tour du solvant utilisé. Le temps d'ajout optimal de toluène dans ce système utilisant le DMF est ainsi défini à 8 s après le début du spin-coating. Le film ainsi

200. Hiroki Uoyama et al. *Nature*. P. 234-238, 2012.
201. Jia-Xiong Chen et al. *Angewandte Chemie International Edition*. P. 14660-14665, 2019.
202. Jong Uk Kim et al. *Nature Communications* , 2020.
203. Chuanjiang Qin et al. *Nature Photonics*. P. 70-75, 2020.
204. Tai Cheng et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*. P. 33004-33013, 2020.
205. Ening Gu et al. *Joule*. P. 1806-1822, 2020.

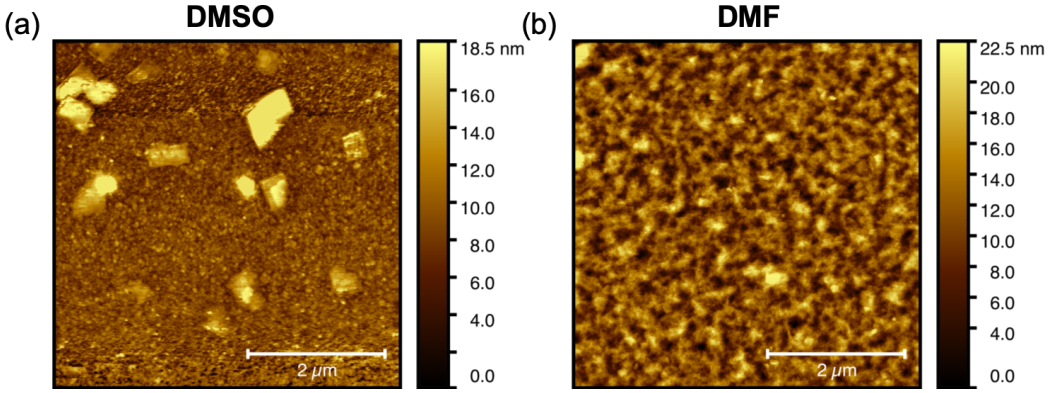


Figure 3.9 – Images de surface réalisées par AFM de films pérovskites quasi-2D (sur un substrat de verre recouvert de PEDOT:PSS) déposés à partir de solutions de précurseurs préparées dans des solvants différents, (a) le DMSO et (b) le DMF, présentant des morphologies différentes

formé a une épaisseur de 80,1 ± 5,6 nm. Remarquons que le temps et la température de recuit ont également été modifiés, un recuit à 100°C pendant 7 minutes semblant être suffisant pour un séchage complet de la couche.

3.2.2 Changement de couche de transport

Puis la couche de transport des trous a été modifiée, le PEDOT:PSS étant connu pour ses interactions avec les pérovskites, délétères pour les performances et la stabilité des dispositifs[189]. Nous avons ainsi choisi le polymère PVK (Figure 3.10 (a)), régulièrement utilisé pour les PeLEDs soit en complément du PEDOT:PSS soit en remplacement de celui-ci[91,206-208]. L'ajout d'une couche de PVK entre le PEDOT:PSS et la pérovskite a en effet permis de considérablement réduire le courant de fonctionnement (Figure 3.10 (b)), avec une densité de courant de 7 mA.cm^{-2} à 6 V pour une HTL de PEDOT:PSS/PVK contre 170 mA.cm^{-2} pour une HTL de PEDOT:PSS seul. Bien que la luminance soit également plus faible avec l'ajout du PVK, l'efficacité en courant est tout de même meilleure avec ce dernier, avec des valeurs typiques de 14,7 et 6,5 cd.A^{-1} avec et sans PVK, respectivement.

Surtout, la suppression du PEDOT:PSS en utilisant seulement le PVK comme HTL implique un comportement de diode largement différent, c'est-à-dire un courant de fuite bien inférieur ($< 10^{-4}$ mA.cm^{-2}), une tension de seuil plus faible (typiquement autour de 2,5 V) avec une luminance augmentant fortement entre 3 et 4 V, impliquant une efficacité en courant maximum de 16,7 cd.A^{-1}. Les différentes efficacités mesurées (en courant, en puissance et EQE) sont regroupés dans le Tableau 3.1. Les points importants ici sont, d'une part, la forte amélioration de l'efficacité en puissance avec le PVK comparé au PEDOT:PSS (multiplication d'un facteur 4,5 de celle-ci contre un facteur 2,5 pour l'efficacité en courant) due à la réduction de la tension de seuil, et d'autre part une valeur d'EQE qui atteint 4,7 % en utilisant le PVK comme couche de transport. Ces résultats donnent un aperçu des possibilités offertes par l'ingénierie de couches pour obtenir des PeLEDs efficaces ; cependant la qualité des dépôts de couches pérovskites sur le PVK est variable, ce qui amène des soucis de reproductibilité. Cela sera discuté dans le Chapitre 5.

189. Seungjin Lee et al. *Advanced Science* , 2018.
91. Zhengguo Xiao et al. *Nature Photonics*. P. 1-8, 2017.
206. Zhiqiang Guan et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. P. 9440-9447, 2020.
207. Qing Wei Liu et al. *Journal of Materials Chemistry C*. P. 4344-4349, 2019.
208. Shichen Yuan et al. *ACS Applied Electronic Materials*. P. 3530-3537, 2020.

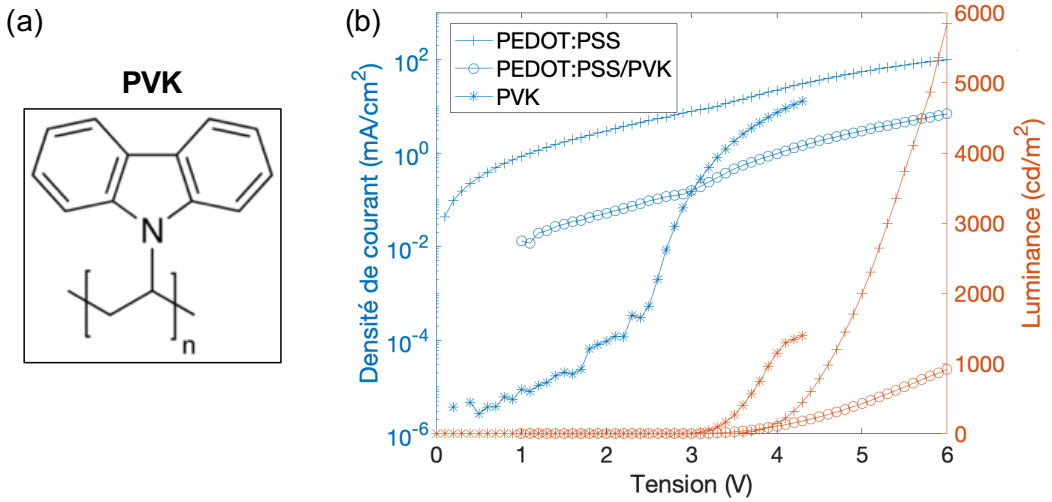


Figure 3.10 – (a) Structure chimique du poly(N-vinylcarbazole) (PVK). (b) Caractéristique J-V-L de dispositifs PeLEDs contenant différentes couches de transport de trous : PEDOT:PSS seul, PEDOT:PSS/PVK ou PVK seul

TABLEAU 3.1 – Valeurs d'efficacité en courant et en puissance ainsi que d'efficacité quantique externe (EQE) de dispositifs PeLEDs en fonction des couches utilisées pour le transport des trous : PEDOT:PSS seul, PEDOT:PSS/PVK ou PVK seul

HTLs	Efficacité en courant max. ($cd.A^{-1}$)	Efficacité en puissance max. ($lm.W^{-1}$)	EQE max. (%)
PEDOT:PSS	6,5	3,1	1,5
PEDOT:PSS/PVK	14,7	9,3	3,6
PVK	16,7	14,2	4,7

3.2.3 Optimisations supplémentaires de la couche active

Enfin, nous avons ajusté simultanément le temps de recuit de la couche et le ratio des précurseurs : en effet, tandis que la diminution du temps de recuit à 90 s ne semble pas améliorer les performances des PeLEDs avec un ratio de précurseurs (PEABr:FABr:$PbBr_2$) de 2:2:3 (correspondant à $n_r = 3$), la valeur d'EQE maximum stagnant à 4,7 %, l'utilisation de ratios différents paraît intéressante pour améliorer l'efficacité des dispositifs. Ainsi, deux nouveaux ratios molaires ont été testés : 2:7:7 et 2:7,7:8, signifiant une quantité de PEABr bien inférieure dans la stœchiométrie qu'avec $n_r = 3$, des recherches sur ce système ayant montré de plus grandes efficacités des dispositifs avec une valeur de n_r supérieure à 3[196]. Le ratio 2:7:7 peut être perçu comme une pérovskite 3D stœchiométrique dans laquelle une très faible quantité de cation volumineux est ajoutée. Le ratio 2:7,7:8 est quant à lui similaire à une pérovskite quasi-2D de composition $n_r = 8$ (ratio 2:7:8), avec un excès de cation FABr. Un excès de cation organique a en effet permis dans certains cas de réduire le quenching d'excitons en limitant la formation de plomb métallique[31]. La modification du ratio montre une amélioration radicale des performances, avec une efficacité passant de 17,0 à 36,4 puis 37,7 cd.A^{-1} pour des ratios de 2:2:3 ($n_r = 3$), 2:7:7 et 2:7,7:8, respectivement. Cela est majoritairement dû à une baisse de la densité de courant circulant dans les dispositifs (Figure 3.11 a)), ainsi qu'à une réduction du phénomène de "roll-off" d'efficacité à haute densité de courant (Figure 3.11 (b)), c'est-à-dire de la baisse significative d'efficacité à haute luminance.

Cet effet de roll-off a largement été discuté dans le domaine des OLEDs, et est attribué à différents phénomènes tels que les recombinaisons d'Auger, l'effet Joule ou le mauvais équilibre des charges[209,210], et fait l'objet de recherches actives pour les PeLEDs[211-213]. La réduction du roll-off en augmentant la dimensionnalité des pérovskites quasi-2D est cohérente avec de précédentes études, dans lesquelles cela a été expliqué par une réduction des recombinaisons d'Auger induite par la diminution de la densité locale de porteurs en augmentant la largeur des puits quantiques[214], ou par la diminution de migration des ions aux joints de grains induite par la plus faible quantité de ces joints de grains lorsque la dimension augmente[204]. Par ailleurs, une étude suggère que dans la stœchiométrie $n_r = 3$ les cations volumineux de PEA^+ participent principalement à la formation des puits quantiques multiples (MQWs), tandis qu'avec une stœchiométrie où $n_r > 3$ les cations PEA^+ contribuent plutôt à la passivation des joints de grains, réduisant ainsi les chemins de recombinaisons non-radiatives[196].

Finalement le temps de recuit a de nouveau été ajusté en utilisant le ratio 2:7,7:8, et il a été conclu qu'un temps de recuit de 60 s à 100°C était optimal pour ces dispositifs (Figure 3.12), probablement parce que la stabilité thermique de ces pérovskites est faible et qu'une température de 100°C est susceptible de les dégrader. Le meilleur dispositif fabriqué a ainsi atteint une efficacité en courant et en puissance de 42,0 cd.A^{-1} et 35,2 lm.W^{-1} respectivement, et une valeur d'EQE maximum de 9,6 %. Ces résultats sont prometteurs et placent des espoirs dans la capacité des matériaux pérovskites à fabriquer des LEDs efficaces.

196. Tai Cheng et al. *Advanced Functional Materials.* P. 1-9, 2020.
31. Himchan Cho et al. *Science.* P. 1222-1226, 2015.
209. Jae-Wook Kang et al. *Applied Physics Letters.* P. 223508, 2007.
210. Kyohei Hayashi et al. *Applied Physics Letters* , 2015.
211. Azhar Fakharuddin et al. *Advanced Functional Materials.* P. 1-12, 2019.
212. Chen Zou et al. *ACS Nano.* P. 6076-6086, 2020.
213. Zahra Andaji-Garmaroudi et al. *Advanced Energy Materials.* P. 1-10, 2020.
214. Wei Zou et al. *Nature Communications.* P. 1-7, 2018.
204. Tai Cheng et al. *ACS Applied Materials and Interfaces.* P. 33004-33013, 2020.

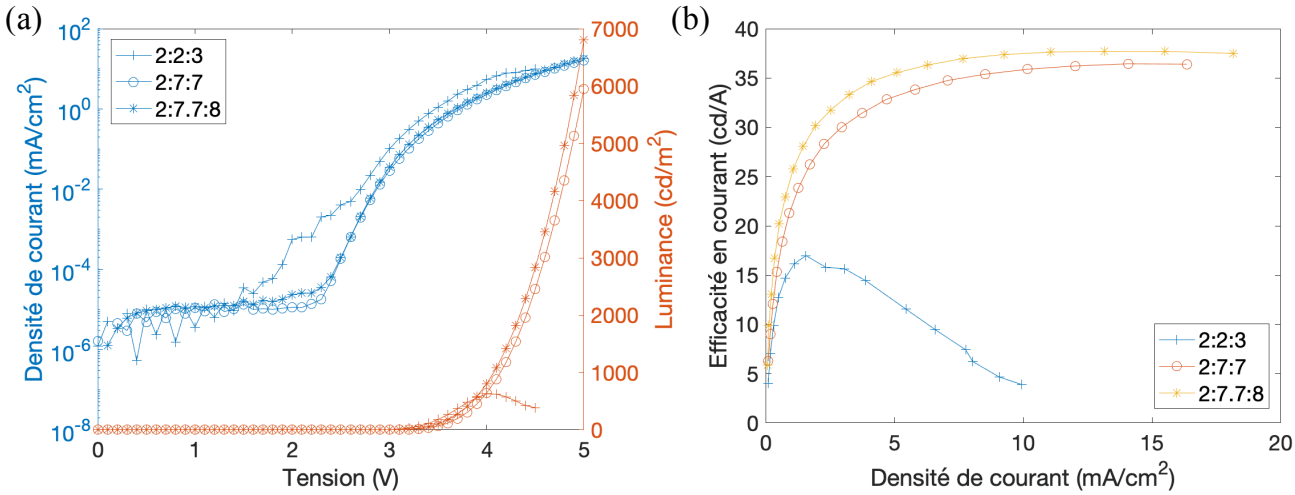


Figure 3.11 – Performances de dispositifs PeLEDs avec différents ratios des précurseurs de la pérovskite PEAFAPB (PEABr:FABr:$PbBr_2$) : (a) Caractéristique J-V-L ; (b) Efficacité en courant en fonction de la densité de courant

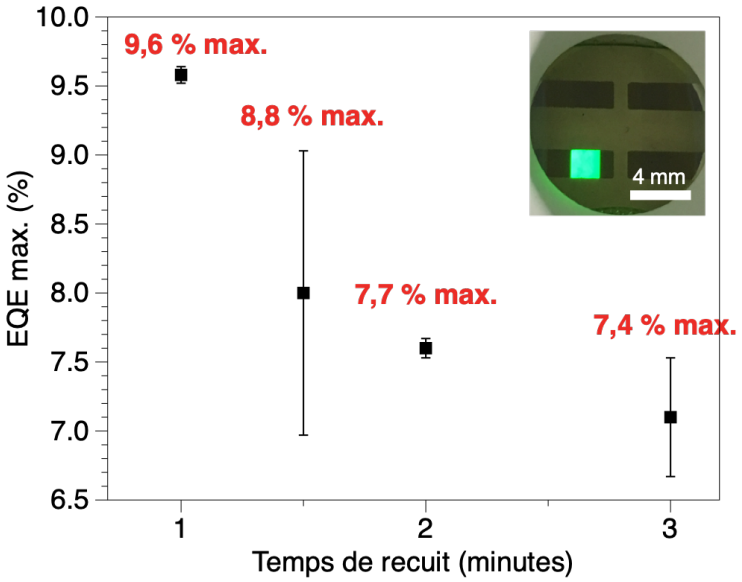


Figure 3.12 – Efficacité quantique externe de dispositifs PeLEDs avec un ratio des précurseurs de la pérovskite de 2:7,7:8 en fonction du temps de recuit de la couche. Une photographie d'un dispositif PeLED en fonctionnement avec un recuit optimal de la couche active de 60 s est insérée dans le graphe

3.2.4 Reproductibilité et difficultés de transposition entre laboratoires

Néanmoins, il n'a pas été possible de caractériser plus en détail ces matériaux et dispositifs, suite à des problèmes de reproductibilité lors du dépôt de la couche pérovskite. De plus, nous avons fait face à de nouveaux problèmes de reproductibilité en souhaitant transposer le protocole développé au Japon vers le laboratoire IMS à Bordeaux. Cela peut s'expliquer par les nombreuses différences entre les laboratoires, tant au niveau des équipements que du design des dispositifs, en passant par l'atmosphère des lieux. Par exemple, le spin-coater étant différent dans les deux laboratoires, il a été nécessaire d'optimiser de nouveau les paramètres de spin-coating, la cristallisation *in situ* pendant la formation du film de pérovskite rendant cette étape très sensible aux moindres changements de timing. De la même manière, la chambre d'évaporation thermique pour le dépôt de l'ETL et de l'électrode supérieure est équipée d'un système de rotation du substrat à OPERA, ce qui n'est pas le cas à l'IMS : cela peut provoquer des différences notables de performances et reproductibilité des dispositifs. On peut également citer la géométrie des cellules, utilisant un motif d'électrodes différent dans les 2 laboratoires, ainsi qu'une surface de cellule largement inférieure au Japon (4 mm^2 contre 10,5 mm^2 à l'IMS), ce qui participe à faciliter la fabrication de dispositifs plus efficaces. Enfin, le dépôt de couches homogènes de pérovskite sur PVK s'est révélé difficile et faiblement reproductible (plus de détails dans le Chapitre 5), nous obligeant à revenir sur une couche de PEDOT:PSS comme HTL pour la suite des travaux. Notons enfin que pour pouvoir réaliser à l'IMS des dépôts par spin-coating avec plusieurs paliers comme ceux optimisés au Japon, nous avons dû investir dans un nouveau spin-coater de marque Ossila et ajuster les paramètres pour obtenir un film de bonne qualité. Les détails des nouveaux paramètres sont indiqués au Chapitre 2 ; ceux-ci seront utilisés pour les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit.

3.3 Influence de la stœchiométrie

Les résultats précédemment obtenus nous ont appris que le ratio des différents précurseurs de la pérovskite pouvait fortement altérer le fonctionnement des dispositifs et leur efficacité. Nous avons donc souhaité étudier de manière plus systématique l'effet de la composition en précurseurs sur les films et dispositifs pérovskites quasi-2D PEAFAPB.

3.3.1 Propriétés optiques

Dans un premier temps, des solutions de différents ratios ont été préparées de manière à obtenir des pérovskites de type $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ en variant la valeur de n_r (n_r = 1, 3, 6, 8, 9), ainsi qu'un ratio de 2:7,7:8 tel qu'utilisé auparavant, et une pérovskite 3D $FAPbBr_3$ (correspondant à $n_r = \infty$) pour comparaison. La concentration (0,3 $mol.L^{-1}$) et les paramètres de dépôt (paramètres de spin-coating, temps d'anti-solvant) sont restés constants pour tous les dépôts. La Figure 3.13 présente l'évolution des propriétés optiques en fonction de la stœchiométrie. Pour les films 3D et $n_r = 3$ (quasi-2D), on retrouve les spectres d'absorption UV-visible et de photoluminescence obtenus auparavant (Figure 3.7, page 70), avec un pic de PL principal et un bord de bande d'absorption autour de 540 et 525 nm pour le film 3D et $n_r = 3$, respectivement, ainsi qu'un pic secondaire excitonique à 440 nm pour le film avec $n_r = 3$. Le film avec une stœchiométrie $n_r = 1$ (pérovskite 2D) affiche un pic excitonique d'absorption intense à 400 nm suivi par une absorption quasi-nulle au-delà de cette longueur d'onde, et un pic de PL à 410 nm avec une queue d'émission s'étendant jusqu'à 550 nm, provenant potentiellement de l'émission d'excitons "auto-piégés", ou du désordre structural[39], ou encore de l'émission d'un mélange de phases de faible valeur de n. Ce film présente par ailleurs une faible homogénéité : le ratio des précurseurs étant relativement différent de celui pour lequel les paramètres de spin-coating ont été optimisés, il serait probablement nécessaire d'optimiser ces

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.

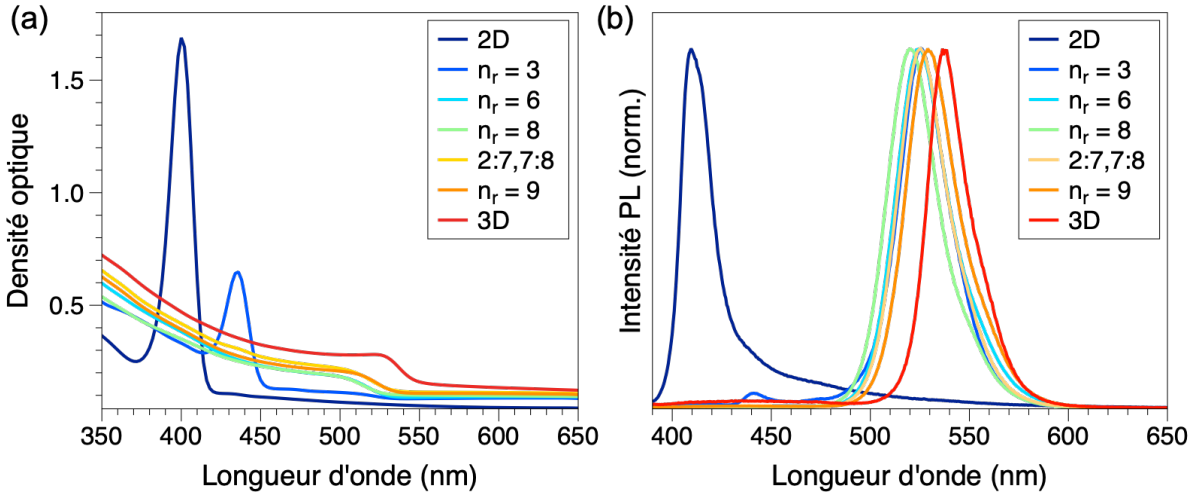


Figure 3.13 – Propriétés optiques de films pérovskites de type $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$, la valeur de n_r variant de 1 à l'infini (pérovskite 3D) : (a) Spectre d'absorption UV-visible ; (b) Spectre de photoluminescence

paramètres à nouveau pour cette composition.

À partir de $n_r = 6$, les spectres d'absorption et de PL prennent une forme similaire à la pérovskite 3D, et le bord de bande d'absorption ainsi que le pic PL se déplacent progressivement vers le rouge : cela est majoritairement dû au confinement quantique et diélectrique qui diminue et à la création de phases ayant des valeurs de n élevées à mesure que la valeur de n_r augmente, comme discuté auparavant. De plus, le faible pic de PL à 440 nm disparaît pour $n_r \geq 6$. Ces résultats confirment les suppositions émises précédemment et discutées dans plusieurs articles[37,38,173], selon lesquelles les pérovskites quasi-2D ne consistent généralement pas en des cristaux de stœchiométrie uniforme (dont la valeur de n est identique dans tout le film), mais en une distribution de phases de stœchiométries variées. Ainsi, tandis que la pérovskite avec $n_r = 3$ possède des attributs des phases à $n = 2$ (correspondant au pic à 440 nm), comme attribué dans la littérature[196] et présenté sur la Figure 3.14, les films quasi-2D avec $n_r > 3$ présentent potentiellement des phases à n élevé, mais celles-ci sont globalement confondues avec le pic de la phase 3D. Néanmoins, un transfert d'énergie se produit certainement des phases de faible n (E_g élevé) vers les phases à n élevé voire 3D (E_g faible), impliquant une émission de lumière limitée à ces phases de dimension élevée pour une stœchiométrie avec $n_r \geq 6$. Par ailleurs, tous les films présentent un spectre étroit, avec une valeur de FWHM stable autour de 30 nm (excepté la composition $n_r = 1$, pour laquelle FWHM = 25 nm), indiquant une couleur très pure, caractéristique des matériaux pérovskites.

Notons que la longueur d'onde du pic PL du film avec $n_r = 8$, situé à 520 nm, s'écarte légèrement de la tendance de décalage du pic d'émission vers le rouge se produisant en augmentant la valeur de n_r (Figure 3.15). Cependant, des lots d'expériences différents ont révélé un pic d'émission à une longueur d'onde légèrement différente pour cette stœchiométrie (527 nm, en meilleur accord avec la tendance observée avec les autres ratios). Cette variabilité en fonction des lots d'expérience peut s'expliquer par un contrôle difficile de la stœchiométrie exacte des solutions, une très faible variation de masse d'un précurseur pouvant changer notablement cette stœchiométrie et les propriétés des films résultants : par exemple, pour une solution de 1 mL à une concentration de 0,3 mol.L^{-1}, la différence de masse du

37. Mingjian Yuan et al. *Nature Nanotechnology*. P. 872-877, 2016.
38. Nana Wang et al. *Nature Photonics*. P. 1-7, 2016.
173. Jinwoo Byun et al. *Advanced Materials*. P. 7515-7520, 2016.
196. Tai Cheng et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2020.

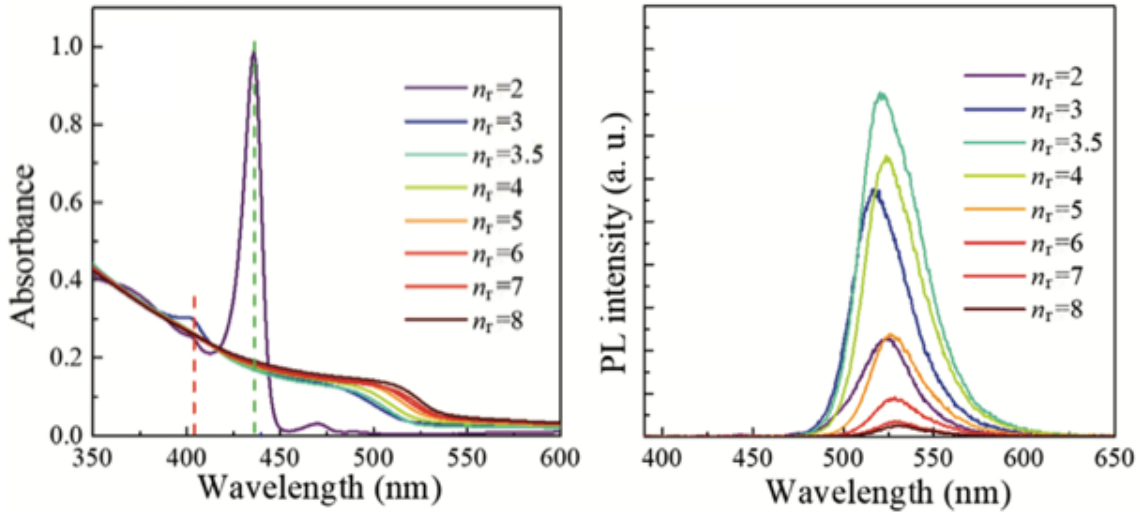


Figure 3.14 – Spectre d'absorption UV-visible et de PL du système $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ en fonction de la stœchiométrie obtenus par d'autres groupes de recherche, et soulignant la position des caractéristiques excitoniques des films de faible dimension. Les barres verticales en pointillés rouge et verte représentent la phase n = 1 et n = 2, respectivement. Adapté de la littérature[196]

précurseur FABr pour des solutions à $n_r = 8$ et $n_r = 9$ est de seulement 0,19 mg ; de la même manière, pour passer d'une stœchiométrie $n_r = 8$ à $n_r = 6$, il est nécessaire de retirer seulement 1,56 mg. Cette variation de masse, de l'ordre de la précision de la balance de pesée utilisée (0,5 mg), implique pourtant un décalage de plusieurs nanomètres du pic de photoluminescence (530 nm pour $n_r = 9$). Il est donc crucial de contrôler le plus précisément possible la pesée des précurseurs pérovskites pour obtenir les propriétés souhaitées, et pour gagner en reproductibilité. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés optiques des films pérovskites : il a notamment été montré sur un système similaire ($PEA_2(MAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$) que la température de fabrication des films pouvait avoir un impact sur la longueur d'onde d'émission, avec un décalage vers le rouge de 10 nm pour une température de fabrication changeant de 21 à 26°C[215].

L'intensité du pic PL varie également en fonction du ratio de précurseurs (Figure 3.15). Celle-ci est relativement faible pour les pérovskites 2D et 3D, tandis qu'elle augmente pour les films quasi-2D, avec un maximum pour $n_r = 8$. De même que pour la longueur d'onde de ce pic, bien que dans ce lot d'expérience l'intensité du pic PL soit maximale pour $n_r = 8$, d'autres lots d'expériences ont dévoilé des maximum d'intensité pour une stœchiométrie différente (parfois pour $n_r = 3$ ou 6). Là encore, la préparation des solutions peut jouer un rôle prépondérant dans l'intensité de photoluminescence des films résultants, pouvant expliquer cette variabilité dans les résultats.

3.3.2 Cristallinité des films

Ensuite, nous avons souhaité corréler les propriétés optiques des films pérovskite en fonction de la stœchiométrie avec leur cristallinité. Nous avons pour cela effectué des mesures de Diffraction des Rayons X (DRX) pour chaque composition, et les résultats sont reproduits sur la Figure 3.16. Les figures de diffraction des films 3D ($FAPbBr_3$) et $n_r = 1$ (2D, PEA_2PbBr_4) indiquent des phases pures, avec un premier pic de diffraction à 14,7° et 5,2°, respectivement, qui correspondent aux plans (001) de chaque phase[216,217]. Néanmoins, alors que le film 2D présente un premier pic de diffraction très

215. Yaeeun Han et al. *ACS Photonics*. P. 2489-2497, 2020.
216. Laxmi Laxmi et al. *Advanced Photonics Research*. P. 2000164, 2021.
217. Maotao Yu et al. *Advanced Optical Materials*. P. 1801575, 2018.

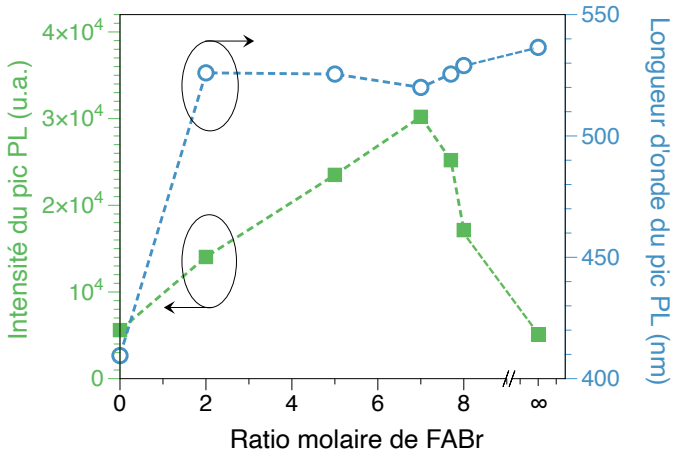


Figure 3.15 – Variation du pic principal de photoluminescence en fonction du ratio molaire de FABr (correspondant à n_r-1, sauf pour 2:7,7:8), en particulier son intensité et sa longueur d'onde. Le ratio molaire infini de FABr correspond à la pérovskite 3D $FAPbBr_3$. L'intensité du pic PL est normalisée par l'épaisseur du film (autour de 80 nm pour tous les ratios, sauf pour $n_r = 1$ ayant une épaisseur moyenne de 160 nm)

intense et étroit, indiquant une forte orientation des cristaux, le film 3D affiche un pic difficilement discernable du bruit de mesure. Pour $n_r = 3$, le spectre indique un mélange de plusieurs phases, avec la présence des pics de diffraction des phases 3D et 2D énoncées précédemment, ainsi que l'apparition d'un pic à 3,9°, identifié comme appartenant à la phase n = 2[39,196]. Lorsque la valeur de n_r augmente, le spectre devient similaire à la pérovskite 3D, à partir de $n_r \geq 6$. La présence de phases à n élevé (typiquement, n > 3) n'est pas attestée ici, probablement car ces phases sont en trop faible quantité pour être détectées. Notons que l'intensité des pics de diffraction est relativement faible, indiquant une faible cristallisation de la pérovskite dans cette expérience sur le PEDOT:PSS. Nous verrons dans la section 3.4.1 qu'en fonction du substrat utilisé il est possible d'obtenir des films mieux cristallisés et d'identifier davantage de pics de diffraction. Notons également que la phase amorphe observée entre ≃ 15 et 35° correspond au substrat de verre sous-jacent.

Ces résultats sont en tous cas cohérents avec les propriétés optiques des films : les pérovskites quasi-2D avec une composition $n_r > 3$ présentent des phases majoritairement 3D ou à n élevé, bien qu'aucune phase avec un n > 2 soit observable sur les figures de diffraction des films quasi-2D, autre que la phase 3D.

3.3.3 Implications sur les dispositifs

Enfin, nous avons fabriqué des dispositifs PeLEDs avec les différentes compositions testées précédemment. La structure des dispositifs est restée constante, avec toujours un empilement ITO/PEDOT:PSS/pérovskite/TPBi/LiF/Al. Les performances de ces dispositifs sont présentées sur la Figure 3.17. Les dispositifs ayant la composition $n_r = 1$ (pérovskite 2D) ne sont pas présentés ici, car les performances mesurées étaient quasi-nulles. En effet, les pérovskites 2D ne sont pas réputées pour former des PeLEDs à hautes performances à cause du transport de charges fortement contrarié par la nature isolante des cations volumineux, tel que discuté au paragraphe 1.4.4. De plus, les films 2D fabriqués ici sont de mauvaise qualité car hétérogènes, ce qui implique des performances médiocres. La luminance et l'efficacité en courant maximales étant seulement de quelques $cd.m^{-2}$ et inférieure à 0,01 $cd.A^{-1}$, respectivement, nous n'avons pas utilisé cette stœchiométrie pour la comparaison des

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
196. Tai Cheng et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2020.

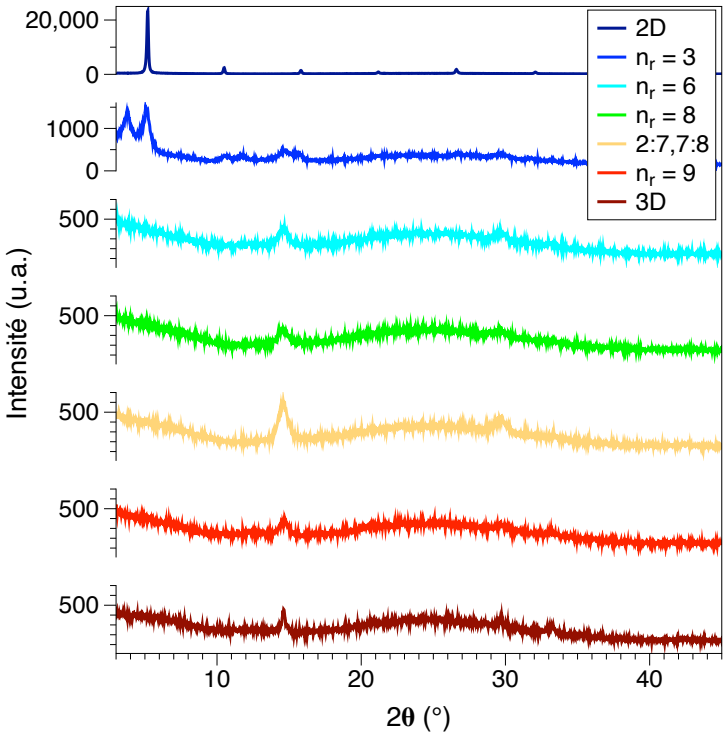


Figure 3.16 – Figures de diffraction des rayons X de films pérovskites de $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ en fonction de la stœchiométrie, déposés sur un substrat de verre/PEDOT:PSS et mesurés après 11 jours d'exposition à l'air ambiant

performances. Il est également important de noter que les courbes présentées ici correspondent à une seule LED obtenue dans un lot d'expérience donné. Une certaine variabilité dans les résultats en fonction des LEDs et des lots a été observée, comme nous le verrons plus tard. Néanmoins, elles permettent d'avoir une idée globale de leurs différences.

Les caractéristiques J-V-L affichées sur la Figure 3.17 (a) permettent par exemple d'appréhender les niveaux de courant et luminance en fonction de la stœchiométrie de la pérovskite. Ainsi, il est aisé d'observer à nouveau la bien meilleure luminance obtenue avec les compositions quasi-2D comparées à la pérovskite 3D, tout en ayant une densité de courant bien plus faible. La très faible luminance (autour de 500 cd.m^{-2} à 5,5 V) et la densité de courant importante (de l'ordre de 700 mA.cm^{-2}) pour la pérovskite 3D impliquent une efficacité ne dépassant pas 0,1 cd.A^{-1}. À l'inverse, les pérovskites quasi-2D permettent d'observer des luminances supérieures à 10 000 cd.m^{-2} dès 5 V (sauf pour $n_r = 9$ dont la luminance est seulement de 5 000 cd.m^{-2} à cette tension de polarisation), certains dispositifs atteignant même des luminances supérieures à 25 000 cd.m^{-2} à 5,5 V. Le courant, bien que variable en fonction des dispositifs, est fortement réduit par rapport à la pérovskite 3D, avec des densités de courant inférieures à 100 mA.cm^{-2} à 5 V. Notons que si pour certaines compositions le balayage en tension a été stoppé plus tôt que les autres (pour $n_r = 9$ et 2:7,7:8), c'est pour éviter de dégrader prématurément les cellules, celles-ci ayant atteint leur maximum d'efficacité. La Figure 3.17 (b) indique également que l'efficacité varie assez largement en fonction de la stœchiométrie : l'efficacité en courant maximum des dispositifs $n_r = 3$, $n_r = 6$, $n_r = 8$, 2:7,7:8 et $n_r = 9$ est de 15,4, 18,3, 12,2, 10,4 et 6,2 cd.A^{-1}, respectivement. La meilleure efficacité est donc atteinte pour $n_r = 6$, ce qui est relativement cohérent avec les mesures optiques car le film pérovskite correspondant à cette stœchiométrie présente une intensité PL élevée (Figure 3.15), et profite certainement d'un bon compromis entre un confinement des excitons important et un transport des porteurs de charges efficace.

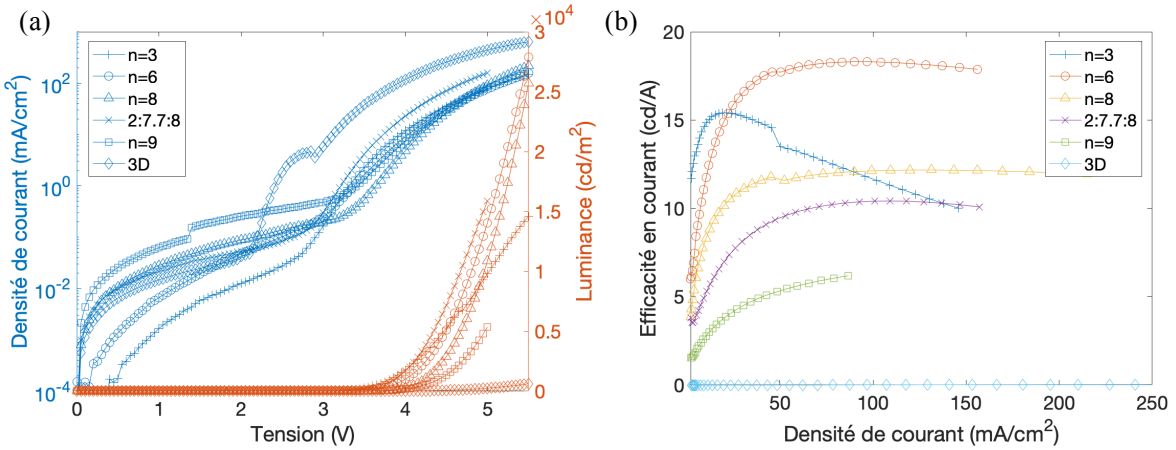


Figure 3.17 – Performances de dispositifs PeLEDs pérovskites en faisant varier la valeur de n_r dans la structure $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$, représentant un seul lot d'expérience. (a) Caractéristiques J-V-L ; (b) Efficacité en courant en fonction de la densité de courant

Les spectres d'électroluminescence des dispositifs PeLEDs en fonction de la stœchiométrie (Figure 3.18) suivent globalement la même tendance que les spectres de photoluminescence correspondants. Le pic EL se décale en effet progressivement vers le rouge lorsque la valeur de n_r augmente, allant de 524 nm pour $n_r = 3$ à 538 nm pour la pérovskite 3D, indiquant la réduction du confinement quantique à mesure que la valeur de n_r augmente, comme discuté plus haut. Il est aussi intéressant de noter que contrairement aux spectres PL, aucun pic à faible longueur d'onde n'est observé dans les spectres EL. Cela pourrait provenir des mécanismes de fonctionnement différent entre EL et PL : tandis que dans le cas de la PL, les charges photo-excitées sont transportées des phases à bandgap élevé vers les phases à bandgap faible grâce aux différences de niveaux d'énergies entre phases, dans le cas de l'EL la force motrice est non seulement la différence des niveaux d'énergie mais également le champ électrique appliqué aux bornes du dispositif. Ainsi, la majorité des charges sont transportées vers les phases à faible bandgap et se recombinent à l'intérieur de ces phases[39]. Par ailleurs, alors que pour les stœchiométries quasi-2D, la largeur du spectre EL est similaire (FWHM autour de 25 nm), la valeur de FWHM de la pérovskite 3D est légèrement plus faible (19 nm), ce qui pourrait être une indication d'une émission simultanée de plusieurs phases à n élevé dans les pérovskites quasi-2D, dont les longueurs d'onde d'émission sont tellement proches qu'elles se confondent dans un pic unique.

3.3.4 Faible reproductibilité des dispositifs

Cependant, comme évoqué auparavant nous avons observé une faible reproductibilité d'efficacité des dispositifs en fonction de la composition de la couche pérovskite. La Figure 3.19 révèle la variabilité de résultats d'efficacités de PeLEDs obtenus en fonction de la stœchiométrie des pérovskites quasi-2D, en réalisant plusieurs lots d'expériences. Cette variabilité rend difficile l'esquisse de conclusions quant à la meilleure composition des précurseurs pour l'obtention de PeLEDs efficaces. Ce problème de reproductibilité des dispositifs a déjà été discuté au paragraphe 1.3.3 et dans la littérature sur d'autres systèmes pérovskites[218,219]. Un moyen d'améliorer la reproductibilité pourrait être de modifier la composition en précurseurs de ces pérovskites, en ajoutant par exemple des précurseurs à base de césium, de chlorures (tels que MACl ou FACl) ou encore de fluorures, de manière à stabiliser la structure et réduire les chemins de recombinaisons non-radiatives en passivant les défauts, joints

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
218. Çağla Odabaşı et al. *Energy Technology*. P. 1-12, 2020.
219. Patrick Tonui et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. P. 1025-1044, 2018.

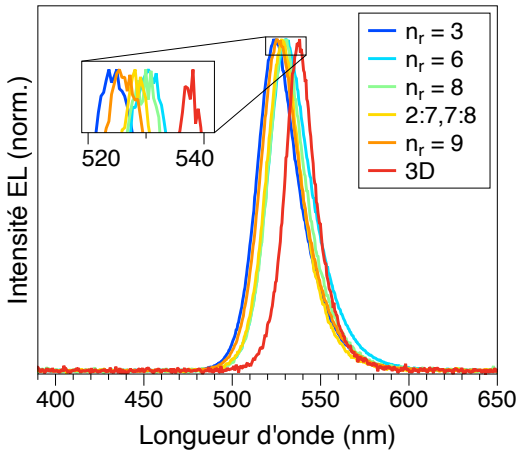


Figure 3.18 – Spectres d'électroluminescence normalisés de dispositifs PeLEDs en fonction de la stœchiométrie de la couche active pérovskite

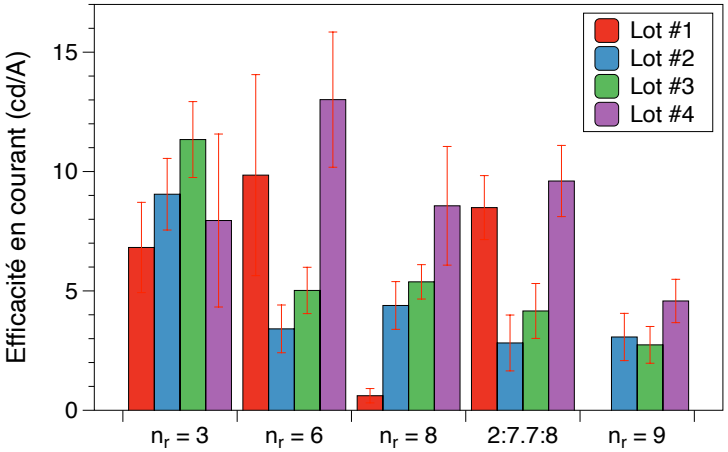


Figure 3.19 – Valeurs moyennes d'efficacités en courant de dispositifs PeLEDs en fonction de la stœchiométrie des pérovskites quasi-2D, obtenues sur plusieurs lots d'expériences. Les moyennes sont calculées en sélectionnant l'efficacité maximum sur chaque dispositif, et en faisant la moyenne sur chaque dispositif d'un substrat (4 dispositifs par substrat), sur plusieurs substrats

de grains et interfaces[95,166,168,220]. Dans le reste de ce manuscrit, nous conserverons néanmoins la composition 2:7,7:8, celle-ci ayant été définie comme optimale avec une efficacité importante > 40 cd.A^{-1} durant la collaboration à l'Université de Kyushu.

95. Michael Saliba et al. *Energy Environ. Sci.* P. 1989-1997, 2016.
166. Kyro Odysseas Kosmatos et al. *Energy & Environment Materials.* P. 79-92, 2019.
168. Mohammad Mahdi Tavakoli et al. *Advanced Energy Materials.* P. 1-10, 2019.
220. Chaohui Li et al. *ACS Energy Letters.* P. 1386-1395, 2020.

3.4 Dépôt de la couche pérovskite : importance des cinétiques de cristallisation

Nous avons vu jusqu'ici la nécessité d'une optimisation rigoureuse de la couche active de pérovskite pour la fabrication de PeLEDs efficaces, notamment via l'ajustement minutieux de la composition des précurseurs ainsi que la dimension de la pérovskite. À présent, nous allons aborder une étape supplémentaire dans la fabrication des dispositifs : le dépôt en couche mince de la pérovskite. La cristallisation du matériau se déroulant au cours de cette étape, il est primordial de la contrôler précisément. Nous allons voir que plusieurs paramètres influencent cette cristallisation, notamment le substrat utilisé pour le dépôt et l'étape d'anti-solvant. Notons que le spin-coating des précurseurs en solution est la seule méthode de dépôt de la couche de pérovskite considérée au cours de cette thèse.

3.4.1 Impact de la couche sous-jacente

3.4.1.1 Morphologies

Lors du processus de fabrication de dispositifs PeLEDs, la couche de pérovskite est déposée généralement sur une couche de transport de porteurs de charges (trous dans le cas d'une structure directe, électrons pour une structure inverse). Dans le cadre de cette thèse, le matériau de référence sur lequel on réalise le spin-coating des précurseurs pérovskites est le PEDOT:PSS. Or, lors de l'optimisation de la couche active pérovskite, on peut être tenté de réaliser les dépôts directement sur le substrat de verre, pour faciliter et accélérer les expérimentations. Cependant cela ne permet pas forcément de représenter l'état de la pérovskite dans le dispositif final. En effet nous avons remarqué que la morphologie des films pérovskites pouvait varier fortement en fonction de la couche sous-jacente lors du dépôt du film mince.

La Figure 3.20 révèle ainsi qu'un dépôt de pérovskite sur un substrat de verre seul entraîne une morphologie différente de celle obtenue lors d'un dépôt sur un substrat de verre recouvert d'une couche mince de PEDOT:PSS. Sur verre, la pérovskite semble former des cristallites en forme d'aiguilles, dont la longueur est de l'ordre de 100-200 nm (Figure 3.20 (a) et (c)). Sur PEDOT:PSS, on observe des structures s'apparentant à des grains de taille relativement importante, de l'ordre de 300 nm (Figure 3.20 (b)). Cependant, en réalisant des images à une échelle plus petite, on s'aperçoit que ces structures ne sont pas des grains mais plutôt des rugosités, et que les films présentent des grains circulaires de très faible taille, dont le diamètre moyen est de 30 nm (Figure 3.20 (d)). De plus, la rugosité moyenne du film de pérovskite sur PEDOT:PSS est plus faible que sur verre seul (3,3 contre 6,9 nm).

Cette observation nous confirme le besoin de caractériser les films pérovskites dans les mêmes conditions que pour les dispositifs, pour reproduire fidèlement les propriétés de ces films dans les empilements PeLEDs. Les différences majeures de morphologie en fonction de la couche sous-jacente sont très spécifiques aux matériaux pérovskites, et proviennent du fait que la cristallisation de la structure s'effectue lors du dépôt de la couche mince. Les interactions avec le matériau sur lequel ils sont déposés sont donc déterminantes car elles influent sur les étapes de nucléation et de croissance. Cette observation a déjà été reportée dans la littérature pour d'autres systèmes pérovskites et sur diverses couches de transport de charges[206,221-223].

206. Zhiqiang Guan et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. P. 9440-9447, 2020.
221. Michele De Bastiani et al. *APL Materials* , 2014.
222. Cheng Bi et al. *Nature Communications*. P. 1-7, 2015.
223. Zhongcheng Yuan et al. *Nature Communications*. P. 1-9, 2019.

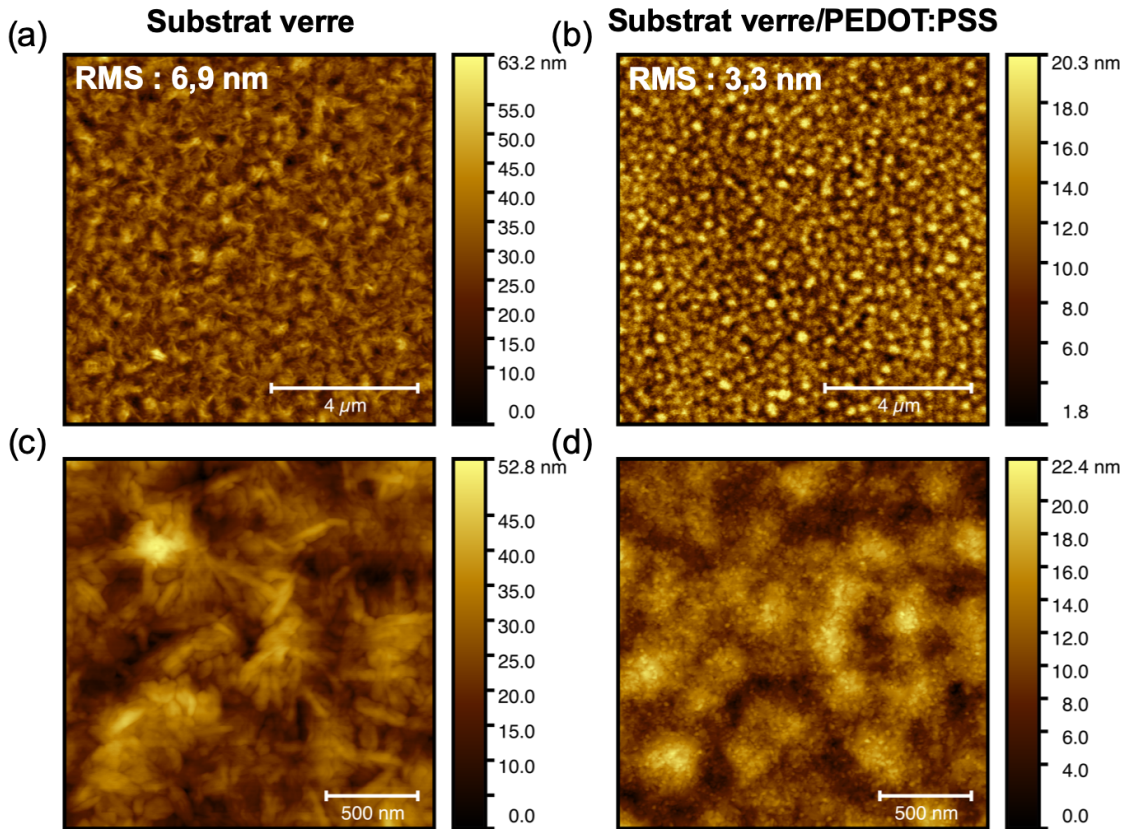


Figure 3.20 – Morphologies de surface obtenues par AFM de films pérovskites quasi-2D (stœchiométrie 2:7,7:8, anti-solvant 10 s) en fonction du matériau sur lequel ils sont déposés : (a) et (c) Substrat de verre ; (b) et (d) Substrat verre/PEDOT:PSS. Les images (c) et (d) sont des zooms des images (a) et (b), respectivement. Les valeurs de rugosité RMS sont indiquées sur les images (a) et (b)

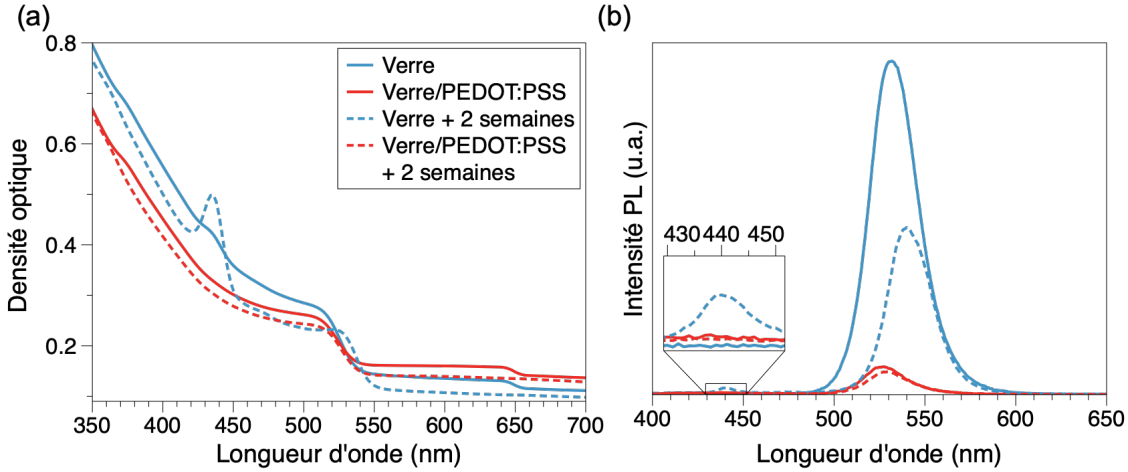


Figure 3.21 – Spectres (a) d'absorption UV-visible et (b) de photoluminescence de films pérovskites quasi-2D (ratio 2:7,7:8) en fonction des couches sous-jacentes (verre ou verre/PEDOT:PSS), mesurés directement après fabrication (traits pleins) et après 2 semaines d'exposition à l'air ambiant du laboratoire (traits discontinus)

3.4.1.2 Propriétés optiques

Des mesures supplémentaires ont révélé que la couche sous-jacente ne modifie pas seulement la morphologie des films pérovskites, mais également la structure cristalline et les propriétés optiques de ces films. Nous avons d'abord remarqué que les spectres d'absorption UV-visible et de PL de films pérovskites déposés sur verre étaient variables selon qu'ils étaient mesurés directement après fabrication ou après 2 semaines d'exposition à l'air ambiant (Figure 3.21) : en effet après 2 semaines à l'air libre, un pic supplémentaire de PL et d'absorption apparaît, centré sur 440 nm. Ce pic est *a priori* attribuable à des phases de composition n = 2, comme discuté plus haut. De plus, la longueur d'onde du pic de PL et du bord de bande d'absorption se décale après stockage à l'air, de 532 à 540 nm ; enfin, l'intensité du pic de PL diminue fortement (chute de 50 %).

À l'inverse, en effectuant des mesures similaires sur des films de pérovskites déposés sur un substrat de verre/PEDOT:PSS, l'évolution semble différente : bien que l'intensité du pic de PL principal soit beaucoup plus faible (d'un facteur 12), celle-ci diminue bien moins vite (18 % en 2 semaines), et ne se décale que faiblement (de 527 à 529 nm) ; par ailleurs aucun pic à 440 nm n'apparaît sur ce substrat après un stockage à l'air ambiant de 2 semaines. Il semble donc qu'il y ait une différence de cinétiques d'évolution des films en les exposant à l'humidité ambiante, en fonction de la couche sous-jacente. Notons que certains spectres d'absorption UV-visible présentent un décrochage de la densité optique à 650 nm. Ce phénomène provient très probablement d'un artefact de l'équipement, la longueur d'onde de 650 nm correspondant au déclenchement du filtre infrarouge présent dans l'équipement. Cette caractéristique résulte donc d'un problème de réglage de l'équipement.

3.4.1.3 Évolution des propriétés optiques au cours du temps

Nous avons alors souhaité étudier plus en détail les cinétiques d'évolution de la cristallisation des films pérovskites en fonction du substrat. Pour cela, nous avons suivi l'évolution des spectres d'absorption UV-visible et de PL de films de pérovskites en fonction des couches sous-jacentes (verre ou verre/PEDOT:PSS), pendant plus de 3 000 h d'exposition à l'humidité ambiante du laboratoire. Les mesures ont été réalisées dans une pièce dont la température oscillait entre 20 et 25°C, avec une humidité relative de l'ordre de 40 %. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 3.22. Ceux-

ci confirment les observations effectuées auparavant : tandis que sur le substrat de verre on constate l'apparition du pic correspondant à la phase n = 2 (centré à 440 nm) avec l'exposition à l'humidité ambiante, sur le substrat de verre/PEDOT:PSS il n'est pas discernable, même après 3 000 h à l'air ambiant. L'évolution du pic de PL à 440 nm en fonction du substrat utilisé est représentée sur la Figure 3.23 (a). Sur substrat de verre, le pic à 440 nm apparaît à partir de quelques heures (> 4 h), tandis que sur PEDOT:PSS il n'apparaît pas après plus de 3 000 h. La légère croissance d'intensité observée sur ce dernier correspond à l'augmentation du signal compris entre 400 et 490 nm après plusieurs jours d'exposition à l'humidité du film, pour une raison inexpliquée (Figure 3.22 (b)). L'intensité du pic de la phase n = 2 sur verre semble toutefois à nouveau décroître à partir d'une centaine d'heures à l'air libre, pouvant provenir d'une dégradation irréversible de la structure pérovskite due à l'humidité ambiante.

Par ailleurs, les Figures 3.22 (a) et 3.23 (b) indiquent une baisse continue et rapide de l'intensité de PL de la pérovskite sur verre, atteignant 50 % de son intensité initiale au bout de 4 h, et parvenant à un plateau d'intensité à partir de 20 h (20 % de son intensité initiale), celle-ci évoluant peu au-delà de cette durée ; le pic se décale également vers le rouge lors du stockage à l'air, évoluant de 527 à 539 nm après plus de 3 000 h. Le pic principal de PL sur PEDOT:PSS suit quant à lui une cinétique différente, avec une baisse initiale de son intensité puis une augmentation à partir d'une dizaine d'heures, et une nouvelle chute après 300 h d'exposition. La décroissance de PL sur PEDOT:PSS est toutefois moins marquée que sur verre, celle-ci étant à plus de 50 % de sa valeur initiale après 3 000 h (Figure 3.23 (b)) ; cependant il faut noter que l'intensité initiale sur PEDOT:PSS est largement plus faible (facteur 10) que sur le substrat de verre, comme déjà observé à la Figure 3.21. De plus, le film sur PEDOT:PSS présente également un décalage de sa longueur d'onde (de 529 à 537 nm).

Les Figures 3.22 (c) et (d) représentant l'évolution des spectres d'absorption UV-visible en fonction des couches sous-jacentes montrent globalement les mêmes dynamiques, avec l'apparition d'un pic excitonique seulement sur verre et le décalage des bords de bande vers le rouge pour les deux types de couche sous-jacente. Par ailleurs, la densité optique des films augmente dans le temps : cette observation ainsi que le décalage vers le rouge du bord de bande d'absorption et du pic de PL semblent indiquer que lors de l'exposition à l'air ambiant des films pérovskites la cristallisation des phases augmente, autant les phases à faible n (apparition du pic excitonique à 440 nm) que celles à n élevé (décalage vers le rouge). Les domaines cristallisés devenant plus nombreux, la densité optique des films augmente.

Il semble donc qu'on observe une augmentation des domaines de cristallisation couplée à une baisse de photoluminescence des films. Cela pourrait indiquer que l'exposition à l'air facilite la cristallisation de phases à faible n et n élevé sur verre, tout en réduisant la part de domaines à n intermédiaire, qui correspondrait aux phases émettant aux alentours de 525 nm et étant plus fluorescentes que les phases 3D, comme on a pu le voir précédemment. Sur PEDOT:PSS, la cristallisation semble évoluer principalement vers les phases à n élevé et 3D. Par ailleurs, le PEDOT:PSS induit un quenching de fluorescence de la pérovskite ; ce point sera discuté dans le Chapitre 5. Pour confirmer cette évolution de cristallinité en fonction du substrat, nous avons alors réalisé des mesures DRX sur ces films.

3.4.1.4 Corrélation avec la cristallinité

La structure cristallographique des films pérovskites évolue également de manière intéressante lors de leur exposition à l'humidité ambiante, et ce différemment en fonction du substrat sous-jacent (Figure 3.24). Sur verre, tandis qu'initialement seuls les 2 pics à 14,7° et 29,7° correspondant aux plans de la pérovskite 3D (001) et (002) respectivement sont discernables, dès 1 h d'exposition à l'atmosphère ambiante, on observe l'apparition d'un pic supplémentaire à 3,9°. L'intensité de ce pic augmente au

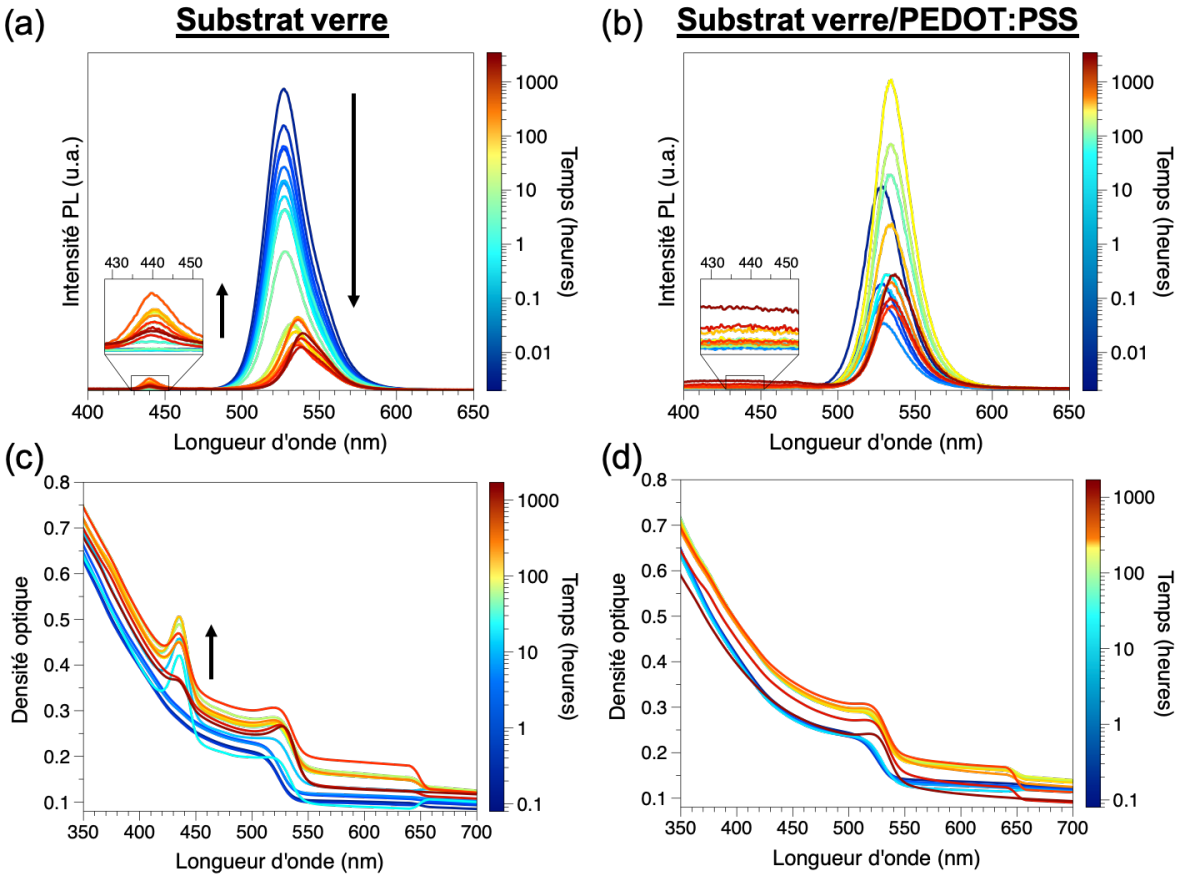


Figure 3.22 – Évolution des spectres PL ((a) et (b)) et d'absorption UV-visible ((c) et (d)) de films pérovskites quasi-2D au cours d'une exposition à l'humidité ambiante pendant plus de 3 000 h, en fonction des couches sous-jacentes : verre seul ((a) et (c)), ou verre/PEDOT:PSS ((b) et (d))

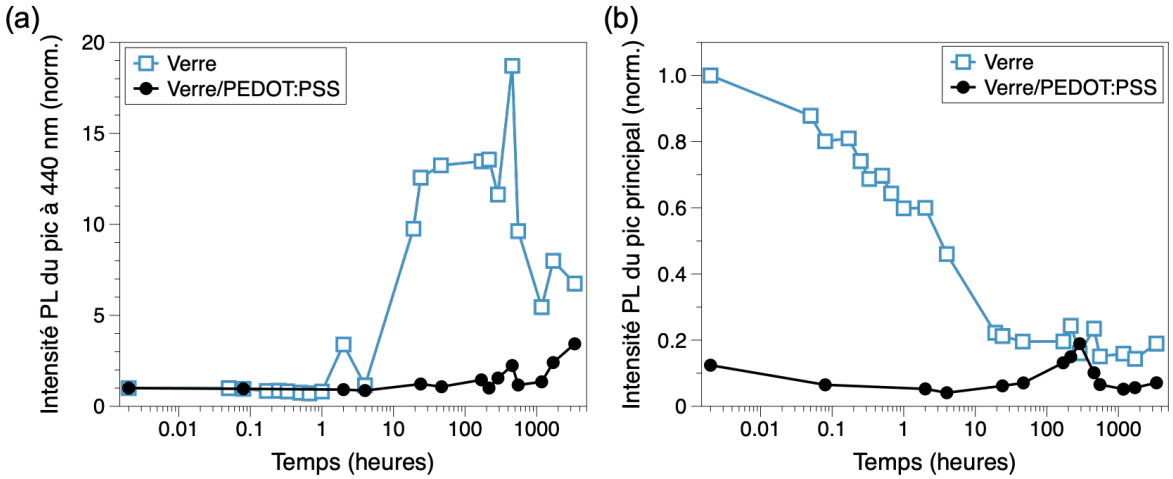


Figure 3.23 – (a) Évolution normalisée du pic de PL à 440 nm de films pérovskites quasi-2D exposés à l'humidité ambiante, en fonction des couches sous-jacentes. (b) Évolution du pic de PL principal de films pérovskites quasi-2D exposés à l'humidité ambiante, en fonction des couches sous-jacentes. Les intensités ont été normalisées par rapport à la valeur initiale d'intensité PL sur verre

cours du temps et semble être maximale après 24 h d'exposition à l'air ambiant, de même que les deux premiers pics. Après 24 h des pics supplémentaires apparaissent également. Lorsque le film de pérovskite est déposé sur un substrat de verre/PEDOT:PSS, la croissance des pics correspondant à la pérovskite 3D semble être ralentie, comme en témoignent les intensités de ces pics en comparaison de l'intensité des pics du film sur verre. Le pic à 3,9° semble apparaître également sur PEDOT:PSS, mais en quantité négligeable comparé au film sur verre et seulement après 11 jours de stockage à l'air ambiant. Par ailleurs les pics appartenant aux phases supplémentaires ne sont pas observables sur ce second substrat, indiquant qu'ici les films sont composés principalement de phases 3D cristallisées.

Grâce à la bonne cristallisation de la pérovskite sur le substrat de verre, la structure cristalline a pu être confirmée en comparant les pics aux figures de diffraction observées dans la littérature. Ainsi, on peut affirmer que les films sur verre contiennent 2 phases distinctes. La première est la phase cubique 3D du $FAPbBr_3$, possédant un paramètre de maille affiné à 6,014 Å, proche du paramètre publié dans la littérature (5,97 Å)[203]. Cette phase permet d'indexer les pics à 14,7° (001) et 29,7° (002). La phase semble très orientée suivant l'axe c étant donné que seule la raie (001) et ses harmoniques sont visibles. La seconde phase correspond à la phase quasi-2D n = 2, c'est-à-dire $PEA_2FAPb_2Br_7$, avec des plans doubles d'octaèdres $[PbBr_6]_n$ contenant le cation FA^+ et séparés par PEA^+. Cette phase est également orientée suivant l'axe c. Les paramètres de maille correspondent à un système triclinique avec a = 8,39 Å, b = 8,39 Å et c = 22,67 Å. Il faut noter que les paramètres a et b sont difficilement affinables, les pics correspondant étant absents à cause de l'orientation préférentielle du film. Ils ont donc été fixés pour obtenir des longueurs de liaison Pb-Br raisonnables. Le paramètre c en revanche correspond à la distance entre les plans d'octaèdres.

La structure cristalline de cette phase n'a à notre connaissance pas été publiée dans la littérature, mais est une phase isomorphe de la phase $PEA_2MAPb_2I_7$ avec des paramètres de maille légèrement plus petits, ce qui est attendu en passant de I à Br[224]. Ainsi, cette phase triclinique permet d'indexer les pics à 3,9° (001), 7,9° (002), 11,8° (003), 15,8° (004), 27,9° (007) et 31,9° (008). Grâce à ces deux phases il est ainsi possible d'indexer tous les pics de diffraction observés (Figure 3.24). Par ailleurs, une expérience de contrôle a permis d'assurer que ce phénomène était bien induit par l'action de l'humidité ambiante et non par une cristallisation induite par l'évaporation de solvants résiduels dans le film : la mesure de DRX d'un film de pérovskite sur verre sous atmosphère inerte à 24 h d'intervalle n'a pas montré de modification significative de son spectre, tandis qu'après 24 h d'exposition à l'air ambiant de ce même film le spectre indique une croissance de tous les pics de diffraction observés plus haut. Il est également intéressant de noter qu'après une exposition longue à l'humidité ambiante (22 jours), aucun pic de diffraction appartenant au composé de dégradation $PbBr_2$ n'a été observé, peu importe le substrat, suggérant une bonne stabilité de cette pérovskite quasi-2D.

Ces résultats sont cohérents avec les mesures optiques effectuées sur ces films, et confirment l'augmentation globale des phases cristallisées sur les deux substrats, avec un mélange de phases quasi-2D à faible n et 3D sur verre, et des phases presque exclusivement 3D formées sur PEDOT:PSS. De plus, l'hypothèse de plus faible cristallinité sur PEDOT:PSS induisant le quenching de fluorescence sur ce substrat est confirmé par ces figures de diffraction. L'augmentation d'intensité des pics DRX après exposition à l'humidité ambiante a été observée dans d'autres recherches[225,226] et attribuée à la croissance des domaines cristallins et l'amélioration de cristallinité. Cependant dans ces études ils observaient également une augmentation de l'intensité de photoluminescence, contrairement aux résultats obtenus ici.

203. Chuanjiang Qin et al. *Nature Photonics*. P. 70-75, 2020.
224. J. Calabrese et al. *Journal of the American Chemical Society*. P. 2328-2330, 1991.
225. Yaoguang Rong et al. *Nature Communications* , 2017.
226. Haoran Wang et al. *Small*. P. 1-7, 2018.

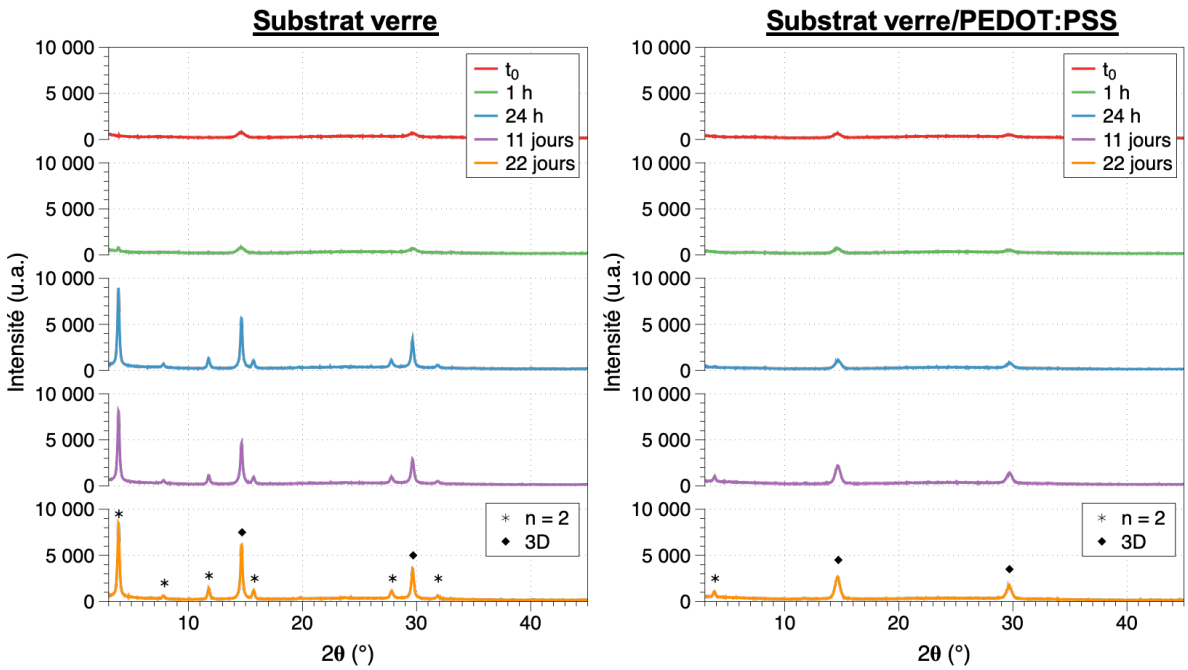


Figure 3.24 – Suivi du spectre de DRX de films pérovskites quasi-2D (ratio 2:7,7:8) dans le temps lors de leur exposition à l'atmosphère ambiante, en fonction des couches sous-jacentes à la pérovskite utilisées : verre seul (gauche) ou verre/PEDOT:PSS

3.4.1.5 Discussion

De précédentes études sur les pérovskites quasi-2D ont montré des comportements similaires d'évolution des phases quasi-2D des pérovskites, avec certaines différences néanmoins. Wygant *et al.* ont par exemple étudié la dégradation à l'humidité de films de MAPI modifiés avec du butylammonium pour créer une structure quasi-2D, déposés sur une couche de PEDOT:PSS. Leur étude révèle que les films quasi-2D subissent un processus de "disproportionation" qui transforme des phases n en un équivalent de phase (n-1) et de phase MAPI 3D[99]. Cependant l'effet du substrat n'a pas été exploré, et aucune différence n'a été observée en termes de figures de diffraction. De la même manière, l'équipe de Y. Tian a exposé des films de pérovskite quasi-2D de type $(OA)_2(MA)Pb_2I_7$ à des vapeurs d'éthanol dans une atmosphère inerte d'azote[227] (Figure 3.25). Les spectres de PL indiquent l'apparition de phases supplémentaires dans le film. Ils ont alors proposé un mécanisme de dissolution-recristallisation dans lequel les ions de MA sont dissous par les molécules d'éthanol, facilitant la cristallisation de phases 2D $(OA)_2PbI_4$ (Figure 3.25 (e)).

En conclusion, les résultats discutés précédemment fournissent plusieurs informations. Non seulement le substrat sur lequel est déposée la couche de pérovskite affecte sa morphologie, mais également sa cristallisation, impactant ses propriétés optiques. En effet, en fonction de la couche sous-jacente, différentes phases de la pérovskite quasi-2D semblent favorisées. Il est donc important de bien sélectionner la couche sous-jacente sur laquelle la cristallisation de la pérovskite se déroulera. Par ailleurs, la cristallinité semble augmenter au contact des films avec l'atmosphère, avec des cinétiques différentes en fonction du substrat. Sur verre, la structure évolue vers la cohabitation de 2 phases, probablement suite à la conversion d'une partie des phases à n élevé. À ce stade, la raison de ces cinétiques différentes en fonction du substrat n'a pas été élucidée. Il serait intéressant d'étudier l'effet

99. Bryan R Wygant et al. *Journal of the American Chemical Society*. P. 18170-18181, 2019.
227. Yan Hua et al. *Journal of Luminescence* , 2020.

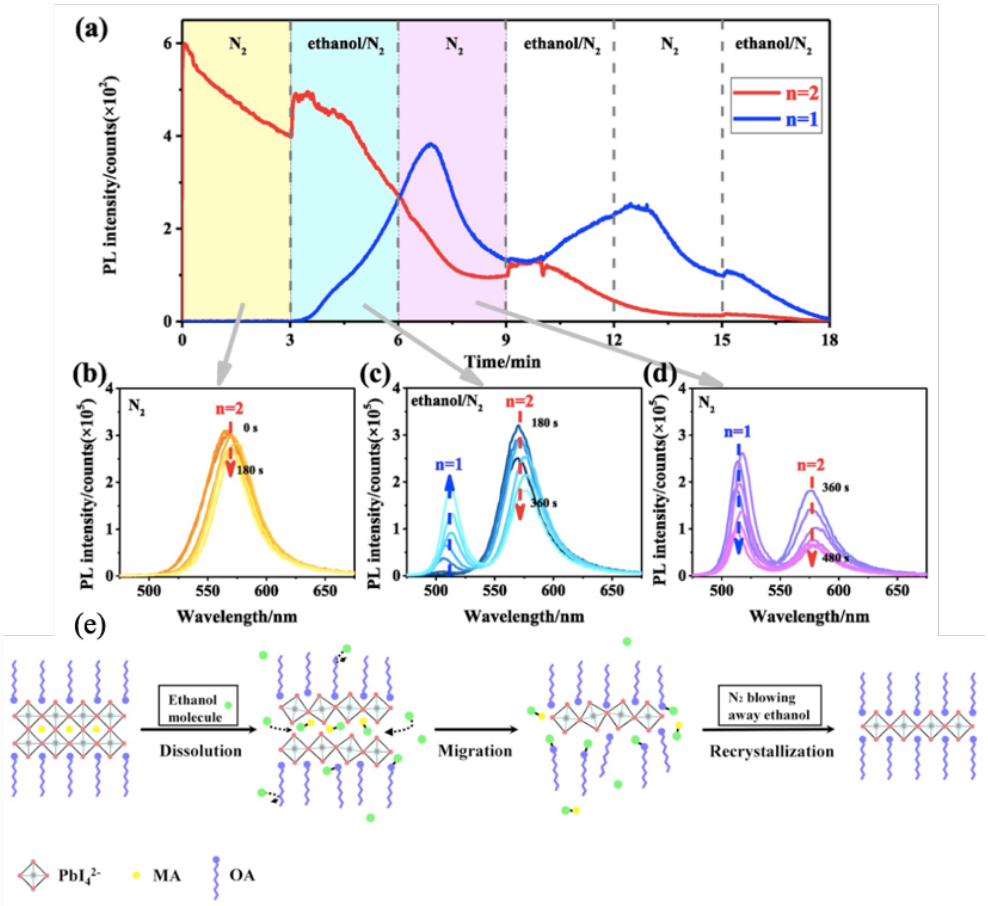


Figure 3.25 – (a) Suivi de l'intensité PL des phases $(OA)_2(MA)Pb_2I_7$ (n = 2) et $(OA)_2PbI_4$ (n = 1) en fonction de changements d'atmosphères successifs entre l'azote N_2 inerte et un mélange N_2/éthanol. (b-d) Évolution des spectres PL en fonction des cycles avec et sans éthanol. (e) Illustration schématique du mécanisme proposé de dissolution-recristallisation pour expliquer la variation des phases en présence. Adapté de l'article de Hua *et al.*[227]

de l'exposition à l'humidité sur la morphologie des films, avec des mesures de la microstructure par MEB ou AFM. Il pourrait aussi être envisagé de fabriquer des dispositifs PeLEDs avec ces films exposés à l'humidité ambiante, et vérifier si la cristallinité améliorée des films est capable d'augmenter leurs performances. L'effet d'un post-traitement des films pérovskites à l'atmosphère ambiante a été discuté pour d'autres systèmes et a dans certains cas été utilisé pour améliorer les performances de cellules solaires pérovskites ou de PeLEDs[226,228,229].

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier un autre facteur influençant fortement la fabrication de films et dispositifs pérovskites : la méthode d'anti-solvant.

3.4.2 La méthode d'ajout d'anti-solvant

3.4.2.1 Difficultés de contrôle

Au début de ce chapitre nous avons évoqué l'intérêt majeur de la méthode d'anti-solvant, notamment pour les PeLEDs, dans le but d'améliorer la morphologie des films et leurs propriétés optiques. Cependant, une limitation majeure de ce procédé, en plus de la difficulté de l'adapter à des procédés de fabrication à grande échelle, est sa faible robustesse. En effet, l'anti-solvant est sensible à de nombreux paramètres, notamment le solvant de la solution, la nature des précurseurs et leur composition ainsi que les paramètres de spin-coating, et il est nécessaire d'ajuster sa nature ou son temps d'ajout à chaque modification d'un de ces facteurs. De plus, en fonction du système et du couple solvant/anti-solvant utilisé, la fenêtre de temps optimale d'ajout d'anti-solvant peut être très étroite et donc difficile à contrôler, comme abordé dans la section 1.4.2.2. Pour étudier plus en détail l'effet de l'anti-solvant, dans cette section nous utiliserons la pérovskite quasi-2D PEAFAPB avec un ratio de précurseurs de 2:7,7:8, déposée par spin-coating à partir d'une solution dans le DMF, avec comme anti-solvant le toluène. Le temps d'ajout optimal du toluène a été déterminé à 10 s du début de la rotation. Les détails des paramètres de spin-coating sont à retrouver dans le Chapitre 2.

Effets sur les propriétés optiques des films

Tout d'abord, il a été observé qu'une légère variation du temps d'ajout du toluène peut entrainer des modifications dramatiques des propriétés optiques et morphologiques. La Figure 3.26 (a) permet d'apprécier l'effet du temps d'ajout d'anti-solvant sur les films de pérovskite : la fluorescence des films excités par un rayonnement UV ainsi que leur morphologie sont fortement affectées lorsque l'ajout diffère d'un temps très court par rapport au temps optimal. Ces observations sont confirmées par les mesures des spectres PL de ces films (Figure 3.26 (b)). En particulier, le graphe dans le coin supérieur gauche représentant l'intensité du pic PL en fonction du temps d'ajout révèle que la fluorescence est maximale pour un temps d'ajout de 8 et 9 s, mais avec une faible homogénéité macroscopique de la couche avec l'apparition de spirales au milieu du film. Cela indique qu'avant 10 s, l'ajout est prématuré et ne permet pas aux premiers nucléi d'adhérer correctement au substrat avant d'accélérer l'évaporation du solvant : on se trouve dans la phase de pré-nucléation. D'ailleurs, un ajout encore plus tôt implique une couche totalement hétérogène, car les précurseurs sont encore majoritairement entourées de molécules de solvant, et l'anti-solvant a alors tendance à "laver" le substrat en éliminant les précurseurs en même temps que le solvant de la solution. Pour un temps d'ajout de 10 et 11 s, l'intensité de PL reste intense, avec une morphologie relativement homogène. Dans ce cas l'ajout est effectué dans la phase de nucléation. À l'inverse, un ajout d'anti-solvant à 12 s provoque une forte baisse de sa fluorescence, signifiant un ajout trop tardif pour avoir un effet positif sur les étapes de nucléation et croissance de la pérovskite. Dans ce dernier cas on a atteint la phase de croissance, et

226. Haoran Wang et al. *Small.* P. 1-7, 2018.
228. Giles E. Eperon et al. *ACS Nano.* P. 9380-9393, 2015.
229. Jingbi You et al. *Applied Physics Letters* , 2014.

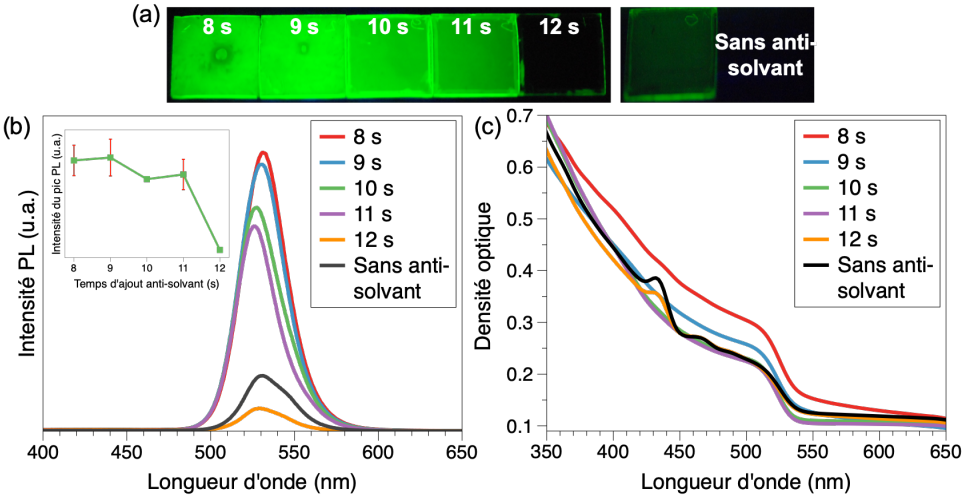


Figure 3.26 – Effet de la variation du temps d'ajout d'anti-solvant sur les propriétés optiques des films, et comparaison à un dépôt sans anti-solvant : (a) Photographies de films pérovskites sur verre sous lumière UV ; (b) Spectres de photoluminescence correspondants. Dans le coin supérieur gauche est inséré un graphe présentant l'évolution du pic de PL en fonction du temps d'ajout, dont la moyenne est effectuée sur plusieurs lots d'expérience différents ; (c) Spectres d'absorption UV-visible de ces mêmes films

l'ajout d'anti-solvant n'a alors que peu d'effet sur le film. Notons que la fluorescence du film avec un temps d'ajout de 12 s est légèrement inférieure à celle du film sans anti-solvant (visible à la fois sur la photographie et les spectres PL).

Les spectres d'absorption UV-visible sont représentés sur la Figure 3.26 (c). Ceux-ci indiquent une absorption plus intense pour les films aux temps d'ajout de 8 et 9 s : au vu de leur hétérogénéité, cela pourrait provenir d'une diffusion plus importante sur ces films. Pour 10 et 11 s, le spectre d'absorption est très semblable, confirmant la similarité entre ces films. Enfin, le film avec un temps d'ajout de 12 s présente une particularité, que l'on retrouve sur le film sans anti-solvant : un pic excitonique d'absorption à 440 nm, ainsi qu'un deuxième à 470 nm. Le premier pic correspond *a priori* à une phase quasi-2D de type n = 2, comme discuté auparavant. Le pic à 470 nm a été observé plusieurs fois dans la littérature mais sans être discuté[39,196], et apparait également sur la Figure 3.14 (page 79). Il pourrait correspondre à une phase de type n = 3. Il semble donc que l'anti-solvant permet également de modifier la cristallisation des phases pérovskites de dimensions variées lorsqu'il est ajouté avant l'étape de croissance, en réduisant la cristallisation de phases de faible n. Par la suite, nous avons souhaité relier les propriétés optiques de ces films avec leur morphologie microscopique de surface.

Morphologies des couches minces

La Figure 3.27 présente les profils de surface, réalisés par AFM, de films de pérovskite en fonction du temps d'ajout d'anti-solvant, comparés avec un film sans anti-solvant. Ces films ont été fabriqués sur PEDOT:PSS pour reproduire au mieux la morphologie des films telle qu'elle se trouve dans les dispositifs, puisque celle-ci peut varier en fonction du substrat sur lequel le film pérovskite est déposé. On remarque premièrement qu'avec les paramètres précédemment optimisés, les films de pérovskite sont tous déposés de manière homogène et continue sur le substrat, peu importe le temps d'anti-solvant et même en son absence. Par ailleurs, la rugosité RMS des films est relativement faible :

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
196. Tai Cheng et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2020.

sans anti-solvant elle est par exemple de 5,5 nm en moyenne, et elle diminue avec l'ajout d'anti-solvant. Cependant, ces profils de surface permettent d'observer l'effet significatif de l'anti-solvant sur la morphologie des films. Sans anti-solvant, la taille des grains est relativement importante, en moyenne de 350 ± 80 nm. Lorsque l'anti-solvant est ajouté à 10 ou 11 s, la taille des grains diminue de manière drastique, avec une moyenne de 45 ± 17 nm et 50 ± 12 nm, respectivement. Pour observer les grains de faible taille avec un ajout de 10 et 11 s, il a été nécessaire de réaliser une image AFM sur une surface plus petite, de 1 μm^2 (Figure 3.28). Des détails concernant la méthode d'estimation de taille des grains sont donnés dans le Chapitre 2.

En augmentant encore le temps d'ajout, à 12 s, la taille des grains augmente subitement avec une moyenne de 480 ± 160 nm, ce qui constitue une multiplication par 10 de leur taille par rapport à un ajout à 11 s. On remarque également la présence de grains de taille bien plus faible, de l'ordre de 100 nm. Cela provient certainement du fait qu'entre 11 et 12 s depuis le début du spin-coating, l'étape de nucléation des grains est quasiment finie et celle de croissance est déjà bien avancée, ne donnant que peu de place à la formation de nouveaux nucléi en éliminant le solvant de la solution restant. Ainsi, les précurseurs restant vont principalement participer à la croissance des grains déjà présents, en formant une faible quantité de nucléi qui vont peu croître. De plus, on remarque que les grains formés avec un temps d'ajout de 12 s sont plus grands que sans l'ajout d'anti-solvant, ce qui confirme que dans cette gamme de temps l'élimination du DMF par l'ajout de toluène favorise majoritairement la croissance des grains et non la nucléation de nouveaux grains. Enfin, alors que la rugosité des films à 10 et 12 s est similaire (3,8 et 3,6 nm, respectivement), celle des films à 11 s est particulièrement faible, autour de 1 nm. Notons également que pour un temps d'ajout à 10 s, on retrouve la morphologie observée plus tôt sur des films similaires (Figure 3.20 (b) et (d), page 85).

Par ailleurs, les films avec un temps d'ajout inférieur à 10 s présentent des morphologies bien plus hétérogènes, comme déjà aperçu à l'œil nu. Par exemple, la comparaison de photographies obtenues à l'aide d'un microscope optique sur des films avec un ajout de toluène à 9 et 10 s est flagrante : tandis que pour 10 s le film est relativement homogène, excepté quelques défauts ponctuels, pour 9 s le film affiche des défauts macroscopiques, formant notamment des trous et des "trainées" laissées par l'élimination du solvant (Figure 3.29 (a)). Cette faible homogénéité est due à un ajout trop tôt de l'anti-solvant, dans la phase de pré-nucléation, alors que peu de nucléi ont eu le temps de se former, résultant en une cristallisation non homogène du matériau. Les images AFM de ce film confirment l'hétérogénéité des films au niveau microscopique, bien que des grains de pérovskite semblent tout de même s'être formés, avec une taille moyenne de 230 ± 45nm (Figure 3.29 (b)) ; de plus la rugosité est bien plus élevée dû à ces nombreux défauts structuraux, avec une valeur RMS avoisinant les 30 nm.

Ces résultats sont en accord avec les mesures de photoluminescence présentées précédemment : plus les grains sont, en moyenne, de faible taille, plus la fluorescence des films sera intense. C'est donc pour cela que le film avec un ajout de toluène à 12 s est moins fluorescent que sans ajout de solvant, la taille des grains résultants étant plus grande. Cette corrélation entre intensité de PL et taille des grains est soulignée sur la Figure 3.30. Cela est aussi cohérent avec un des arguments principaux des bénéfices de la méthode d'anti-solvant, dont l'amélioration de la qualité des cristaux et la réduction de la taille des grains de pérovskite induisent probablement un accroissement des probabilités de recombinaisons radiatives en améliorant l'énergie de liaison des excitons. Ces profils de surface permettent surtout de mettre en évidence la fenêtre de procédé très étroite pour l'ajout d'anti-solvant, dont une variation minime du temps d'ajout entraîne des modifications majeures des films de pérovskites.

Conséquences sur les dispositifs

La variation importante des propriétés optiques et morphologiques avec une légère modification du temps d'ajout d'anti-solvant se répercute sur les performances des dispositifs. La Figure 3.31

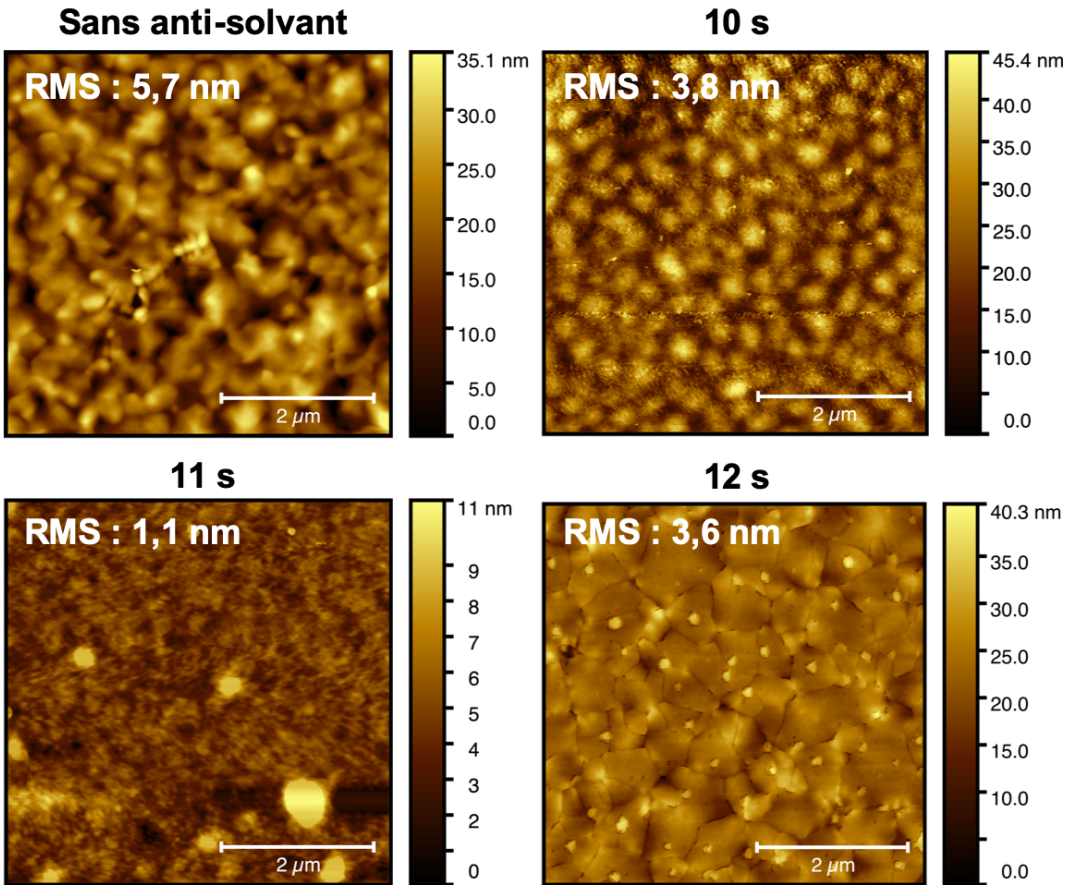


Figure 3.27 – Morphologies microscopiques, mesurées par AFM, de films de pérovskite déposés sur un substrat de verre recouvert de PEDOT:PSS, pour différents temps d'ajout d'anti-solvant, et comparaison avec la morphologie d'un film sans anti-solvant. Dans le coin supérieur gauche de chaque image est indiqué la rugosité RMS des films

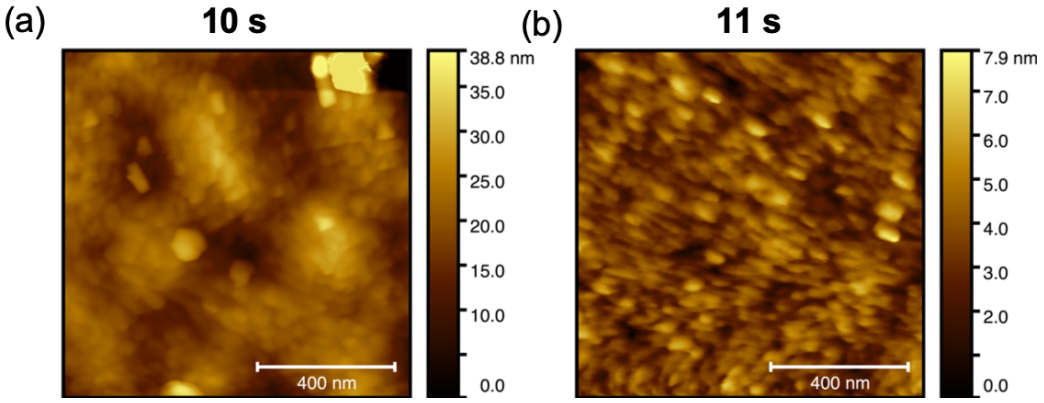


Figure 3.28 – Morphologies de surface AFM de films pérovskites avec différents temps d'ajout d'anti-solvant, sur une surface de 1 μm^2 permettant d'observer les grains du film : (a) 10 s ; (b) 11 s

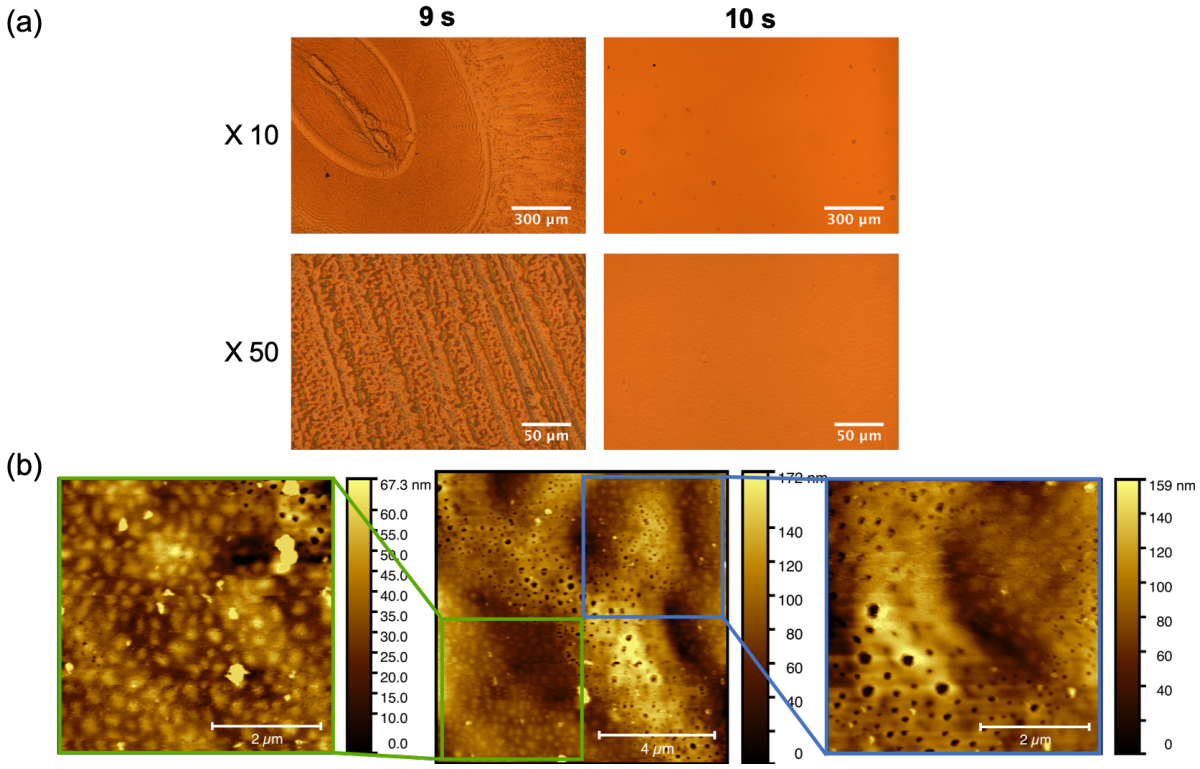


Figure 3.29 – (a) Photographies sous microscope optique de films pérovskites sur PEDOT:PSS avec un temps d'ajout à 9 et 10 s, pour différents grossissements (x 10 et x 50), soulignant les différences d'homogénéité des films ; (b) Images AFM du film de pérovskite avec ajout à 9 s, révélant plusieurs zones, plus ou moins cristallisées et avec des quantités de trous variables

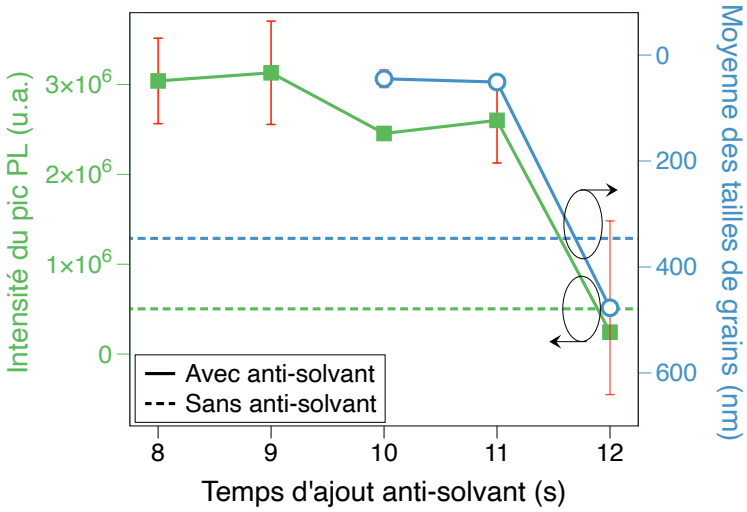


Figure 3.30 – Corrélation entre la diminution de l'intensité de PL de films pérovskites et l'augmentation de leur taille de grains moyenne, lorsque le temps d'ajout d'anti-solvant augmente entre 10 et 12 s ainsi que sans ajout d'anti-solvant. L'axe indiquant la taille des grains est inversé pour souligner cette corrélation

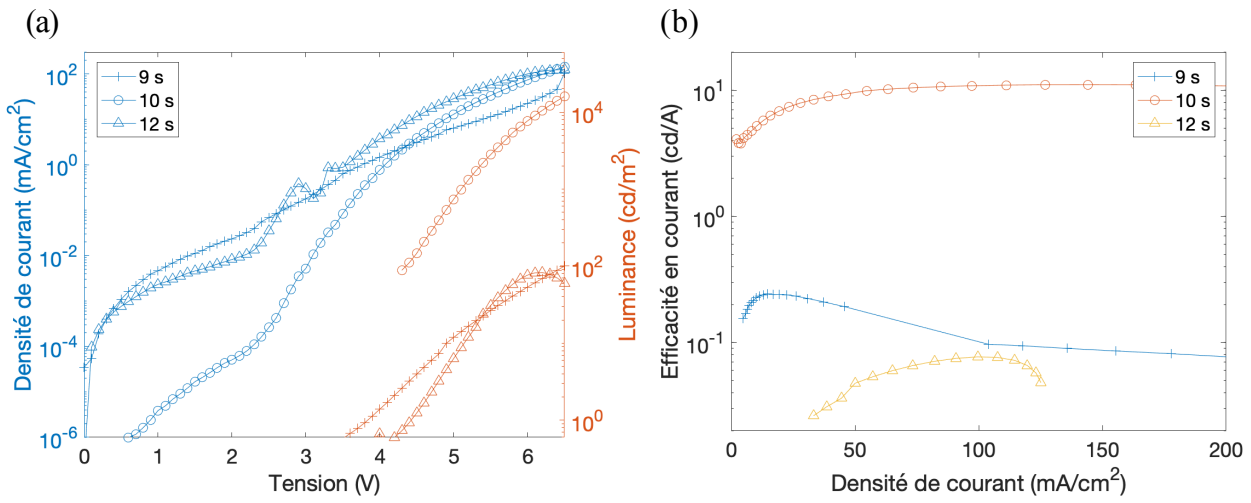


Figure 3.31 – Performances de PeLEDs représentatives en fonction du temps d'ajout d'anti-solvant, entre 9 et 12 s : (a) Caractéristiques J-V-L ; (b) Efficacités en courant en fonction de la densité de courant

permet d'appréhender ce phénomène : l'efficacité en courant, optimale pour un temps d'ajout de 10 s avec une valeur atteignant 11 cd.A^{-1}, chute dramatiquement lorsque l'anti-solvant est injecté trop tôt (9 s) ou trop tard (12 s) sur le substrat en rotation, avec des efficacités maximum de 0,25 et 0,07 cd.A^{-1}, respectivement. Les caractéristiques J-V-L de ces PeLEDs indiquent que cette chute provient principalement de la luminance largement réduite lorsque le temps d'ajout n'est pas optimal, cette luminance étant réduite de 2 ordres de grandeur. Cela est probablement lié à la taille des grains élevée observée sur les films avec un temps d'ajout de 12 s, réduisant l'énergie de liaison des excitons et donc les probabilités de recombinaisons radiatives. Avec un temps d'ajout de 9 s, la chute de luminance est liée à la faible homogénéité des films, réduisant également les probabilités de rencontres des charges et donc de recombinaisons radiatives au sein du dispositif.

Cette faible robustesse de la méthode d'anti-solvant se retrouve dans diverses études utilisant ce procédé, avec des fenêtres temporelles pour l'ajout du solvant très étroites, de l'ordre de 2 s[136,155]. De plus, bien que peu d'articles le mentionnent, cette étape nécessite beaucoup de pratique pour arriver à la maîtriser, notamment pour injecter le solvant de manière reproductible au milieu du substrat, ou pour appliquer la bonne pression d'injection. Ainsi, comme l'indiquent Saliba *et al.* dans leur article visant à donner tous les détails pratiques de la fabrication de cellules solaires pérovskites efficaces[108], une injection trop rapide du solvant peut induire un trou au milieu du substrat, tandis qu'une injection trop lente peut provoquer l'apparition de craquelures dans le film final. Tous ces éléments en font une des étapes les plus délicates dans la fabrication de LEDs pérovskites.

Il apparaît donc crucial de trouver des méthodes de contrôle de cette étape d'ajout d'anti-solvant. À notre connaissance, très peu de groupes ont rapporté l'utilisation d'équipement pour l'injection automatisée d'anti-solvant de manière à contrôler très précisément son temps d'ajout. Seule l'équipe de C. Brabec[205] a développé un robot permettant de fabriquer des pérovskites en utilisant la méthode d'anti-solvant, mais celui-ci a été développé non pas pour contrôler le temps d'ajout de l'anti-solvant mais pour étudier un grand nombre de solvants différents et accélérer le processus d'optimisation des paramètres de spin-coating. Dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé de

136. Manda Xiao et al. *Angewandte Chemie International Edition*. P. 1-7, 2014.
155. Dengbao Han et al. *ACS Nano*. P. 8808-8816, 2018.
108. Michael Saliba et al. *Chemistry of Materials*. P. 4193-4201, 2018.
205. Ening Gu et al. *Joule*. P. 1806-1822, 2020.

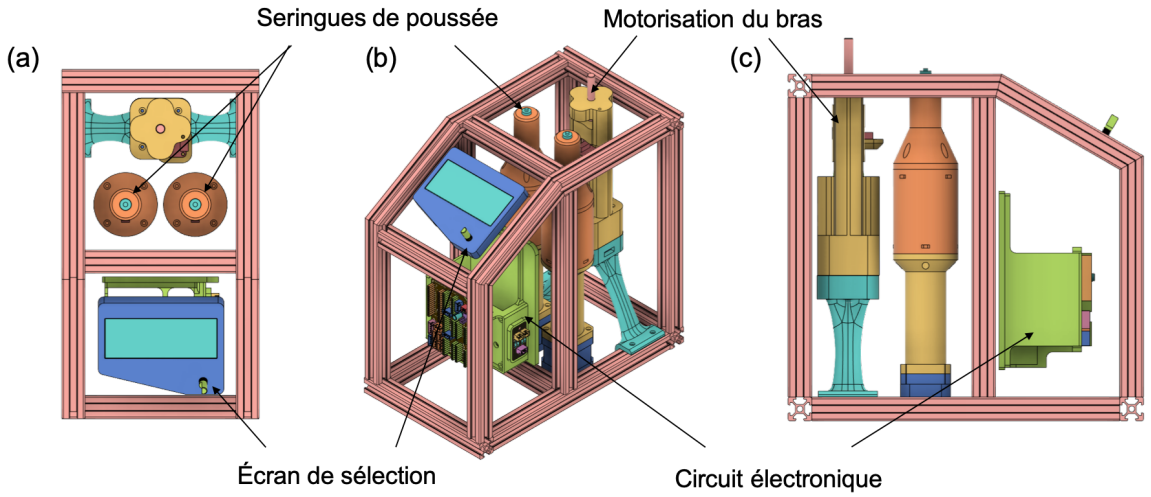


Figure 3.32 – Schémas de conception de l'équipement d'injection d'anti-solvant : (a) vue de dessus ; (b) vue d'ensemble ; (c) vue de côté

développer un équipement sur-mesure automatisé d'ajout d'anti-solvant, pour étudier l'effet d'une variation très faible du temps d'ajout, et pour améliorer le contrôle de cette étape de fabrication en fixant la zone d'injection sur le substrat et son débit. Nous avons ainsi collaboré avec un auto-entrepreneur pour concevoir, fabriquer et calibrer cet équipement, avant de pouvoir l'utiliser pour la fabrication de films pérovskites.

3.4.2.2 Injection automatisée de solvant

Développement de l'équipement et mise en place

Les schémas de conception de l'équipement sont présentés à la Figure 3.32. La conception et la fabrication ont été réalisées par M. Pereira et sa société Binary Design3d, en concertation régulière avec notre équipe. Les éléments principaux du système sont : un axe motorisé permettant la rotation d'un bras articulé sur lequel est montée la seringue d'anti-solvant ; 2 seringues de poussée faisant office de pistons actionnées par des vis sans fin commandées par des moteurs ; un écran et un sélecteur permettant de régler les paramètres d'injection ; un circuit électronique contrôlant le tout. L'injection de solvant se fait en utilisant un moteur pas à pas faisant tourner une vis sans fin liée à un plateau, qui va appliquer une pression sur la seringue de poussée pour créer une différence de pression dans la seringue et ainsi induire un déplacement d'air. Ce déplacement d'air se propage dans un tuyau à l'extérieur de l'équipement, relié à une seringue baril dans laquelle l'air comprimé est injecté. Cet air comprimé exerce alors une poussée sur le solvant placé dans la seringue, solvant qui est finalement éjecté à travers une aiguille connectée à la seringue. En fonction de la vitesse et l'angle de rotation du moteur, il est alors possible d'ajuster la force d'injection et la quantité injectée de solvant, respectivement. Deux seringues sont par ailleurs disponibles, soit pour utiliser deux anti-solvants différents, soit pour injecter à la fois la solution de la pérovskite et l'anti-solvant, donnant la possibilité d'automatiser entièrement le dépôt des couches pérovskites. Notons que dans cette étude une seule seringue est utilisée, pour l'injection de l'anti-solvant. Le rendu final de cet équipement est présenté sur la Figure 3.33, tout comme une photographie de l'équipement en position dans la boîte à gants.

L'objectif étant de pouvoir contrôler précisément le temps d'ajout de l'anti-solvant, il est ensuite nécessaire de connecter cet équipement à l'équipement de dépôt, c'est-à-dire le spin-coater. Or, aucun port de communication n'est accessible sur le spin-coater Ossila du laboratoire. Il a donc été décidé d'utiliser à nouveau un spin-coater différent, un autre modèle présent au laboratoire de marque SCS,

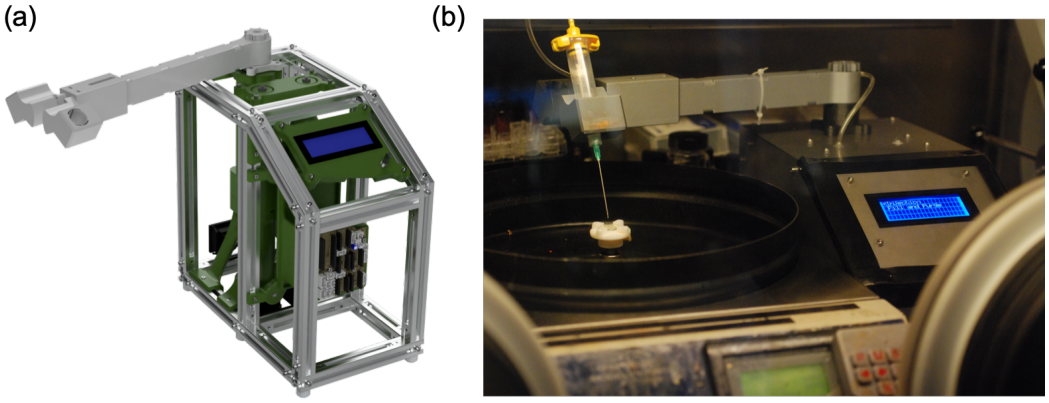


Figure 3.33 – (a) Rendu final du schéma de conception de l'équipement d'injection automatisée, avec son bras permettant d'installer deux seringues d'injection. (b) Photographie de l'équipement en position de fonctionnement à côté de l'équipement de spin-coating, équipé d'une seringue placée au-dessus du substrat

sur lequel il est plus aisé d'avoir accès au signal de déclenchement de la rotation du substrat (Figure 3.34). Les différences majeures de ces équipements sont la présence d'un capot pour l'équipement Ossila contrairement au second, et une quantité de paramètres réglables différente (l'équipement Ossila ne permettant pas d'ajuster l'accélération pour arriver à une vitesse de rotation donnée). Un nouvel ajustement des paramètres de spin-coating a alors dû être effectué, la bonne cristallisation de la structure pérovskite dépendant fortement de ces paramètres. Les détails concernant cet appareil ainsi que les paramètres optimisés sont indiqués au Chapitre 2. En connectant les deux équipements, il est ainsi possible d'injecter l'anti-solvant sur le substrat en rotation (recouvert de pérovskite) à un temps très précis après le début du spin-coating, un chronomètre se déclenchant sur l'équipement d'injection automatisée dès que le bouton de départ du spin-coating est actionné. Avant utilisation, il faut enfin réaliser une étape d'étalonnage de la quantité de solvant injectée en fonction de la rotation du moteur, dépendante du solvant utilisé et fonction de sa viscosité dynamique.

Fabrication de dispositifs avec injection automatisée d'anti-solvant

Une fois l'équipement d'injection d'anti-solvant mis en place en boîte à gants et relié au spin-coater, nous avons pu effectuer des dépôts de films pérovskites avec un contrôle très précis et automatisé de l'ajout d'anti-solvant. Les films obtenus confirment les observations effectuées précédemment : les propriétés optiques des films de pérovskite sont grandement affectées par une variation très faible du temps d'ajout d'anti-solvant. La Figure 3.35 révèle que la fluorescence des films varie fortement lorsque le temps d'ajout est modifié de 0,2 s, autant à l'œil nu sous lumière UV (Figure 3.35 (a)) qu'avec la mesure du spectre de photoluminescence (Figure 3.35 (b)). On peut ainsi observer que l'intensité de PL est globalement stable avec un ajout compris entre 11 et 12,2 s, alors qu'un temps d'ajout de 12,4 s implique une chute soudaine de cette intensité, de l'ordre de 75 % (encart de la Figure 3.35 (b)). Cela indique qu'à 12,4 s la cristallisation a atteint l'étape de croissance des grains, ce qui est d'ailleurs confirmé par l'observation visuelle d'une coloration du film juste avant l'injection de l'anti-solvant à 12,4 s, coloration que l'on observe seulement après l'ajout de toluène lorsqu'il est injecté à 12,2 s ou avant. En réduisant le temps d'ajout, l'intensité de fluorescence reste constante, jusqu'à un temps d'ajout inférieur ou égal à 11 s, à partir duquel l'homogénéité macroscopique du film devient mauvaise. On se retrouve ici dans l'étape de pré-nucléation, comme discuté auparavant.

Les performances de dispositifs PeLEDs en fonction du temps d'ajout d'anti-solvant sur la

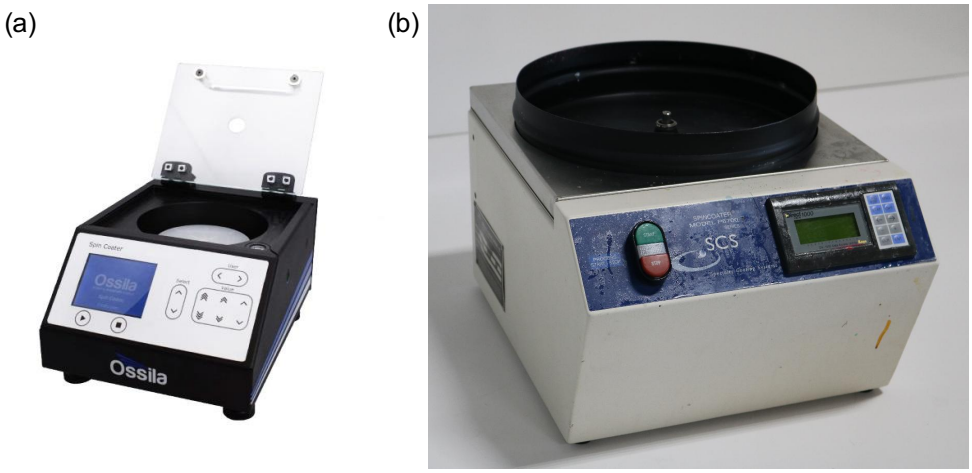


Figure 3.34 – Photographies des deux équipements de spin-coating utilisés ici : (a) Equipement Ossila, équipé d'un capot au dessus de l'emplacement de l'échantillon ; (b) Equipement SCS, utilisé avec l'équipement d'injection automatisée de solvants, ne possédant pas de capot

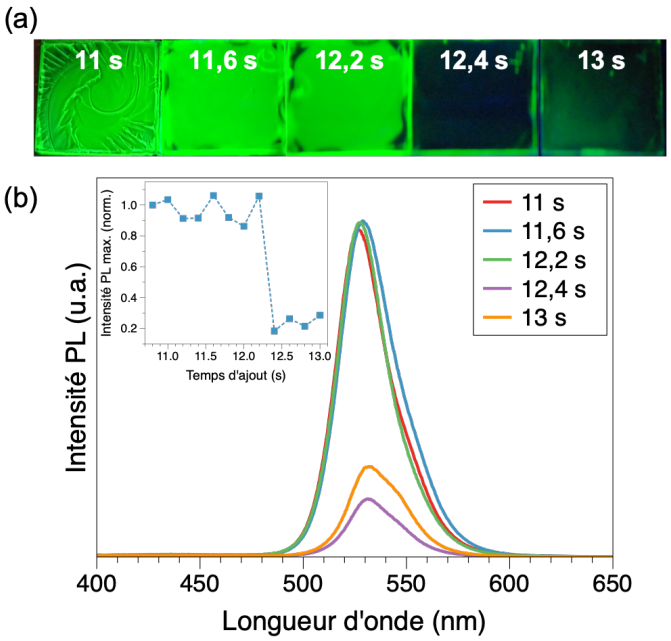


Figure 3.35 – Effet d'une modification du temps d'ajout d'anti-solvant entre 11 et 13 s du début du spin-coating, effectué à l'aide de l'équipement d'injection d'anti-solvant : (a) Photographie des films sous lumière UV ; (b) Spectres de PL correspondant. Dans le coin supérieur gauche est présenté un tracé de l'intensité du pic de PL, normalisée par rapport à la première valeur, en fonction du temps d'ajout de toluène avec un pas de mesure de 0,2 s

couche pérovskite confirment la tendance observée. La Figure 3.36 expose l'effet du temps d'ajout d'anti-solvant sur l'efficacité en courant des dispositifs, indiquant un plateau d'efficacité dans la gamme de temps optimale d'ajout du toluène, et des performances fortement réduites en dehors de ce plateau. Aux temps d'ajout élevés, cette chute est en accord avec la chute d'intensité PL, provenant d'une injection de toluène pendant l'étape de croissance, comme expliqué plus haut. Aux temps d'ajout faible, la faible efficacité résulte de la faible homogénéité des films, impliquant des problèmes de non-conformité des couches de pérovskite et des couches supérieures, créant des courts-circuits qui dégradent les performances des dispositifs.

Les valeurs données ici sont des moyennes de plusieurs dispositifs sur lesquels la valeur maximum d'efficacité a été extraite, et 2 lots d'expériences différents sont reportés ici, indiquant la relative reproductibilité de la tendance. L'efficacité des dispositifs semble donc à nouveau fortement liée aux propriétés optiques des films et leur fluorescence. Ainsi, en observant la fluorescence des films sous lumière UV, il est possible de vérifier la bonne cristallisation de la pérovskite avec un temps d'ajout d'anti-solvant optimal, donnant une indication sur les bonnes performances futures des dispositifs. Ces résultats confirment également la nécessité de contrôle précis de l'ajout d'anti-solvant, la fenêtre temporelle permise pour des dispositifs efficaces étant de l'ordre de 0,5 s, et les performances pouvant fluctuer fortement avec un temps d'ajout variant de seulement 0,2 s.

Notons que les efficacités obtenues ici, au maximum de l'ordre de 4,5 cd.A^{-1}, sont largement inférieures aux efficacités données précédemment sur ce système. A titre de comparaison, des dispositifs de référence ont été réalisés sur le spin-coater Ossila dans les mêmes conditions d'expérience pour chaque lot, et au temps d'ajout d'anti-solvant optimal. Ceux-ci présentent des efficacités en courant de 9,88 $\pm$ 1,61 cd.A^{-1} pour le lot 1 et 7,35 $\pm$ 1,18 cd.A^{-1} pour le lot 2. Cette différence notable de performances des dispositifs en fonction du spin-coater utilisé provient notamment du fait que chaque équipement a des spécificités différentes en termes de paramètres réglables, et qu'il est donc difficile de reproduire fidèlement les mêmes paramètres d'un spin-coater à l'autre. Or une légère différence dans les dynamiques de rotation peut largement influencer les cinétiques de cristallisation des matériaux pérovskites et donc leurs performances.

Variabilité des résultats : effet de l'environnement

Une autre remarque importante est la différence de gammes de temps d'ajout d'anti-solvant entre les mesures optiques sur les films et les mesures optoélectroniques sur les dispositifs : en effet, alors que la fluorescence des films a été sondée entre 11 et 13 s avec un compromis entre homogénéité et fluorescence intense entre 11,2 et 12,2 s, les dispositifs fabriqués présentent des temps d'ajout entre 10 et 11,5 s avec une valeur maximale entre 10,5 et 11 s. Cette différence est probablement due à une variation de l'atmosphère de la boîte à gants au fur et à mesure des dépôts de couches pérovskites. En effet nous avons remarqué que le temps d'ajout optimal se décalait après plusieurs dépôts successifs, certainement à cause de la modification de la composition en solvants de la BAG, s'enrichissant en vapeurs de DMF et/ou toluène avec le spin-coating des substrats, dont le but est justement d'évaporer ces solvants. Ce phénomène n'a pas été observé auparavant, probablement car l'équipement de dépôt Ossila comprenait un capot confinant l'atmosphère immédiate autour du substrat, saturant donc instantanément ce volume. Au contraire, le spin-coater SCS relié à l'équipement d'injection d'anti-solvant ne possède pas de capot et ne permet donc pas une saturation instantanée de l'atmosphère immédiate des substrats (voir la Figure 3.34).

Bien qu'il ne soit pas évident de déterminer avec précision l'évolution de la quantité en solvants spécifiques de cette atmosphère confinée, nous avons pu mettre en évidence ce phénomène en réalisant plusieurs dépôts successifs pour un temps d'ajout de l'anti-solvant fixe, en suivant l'évolution des spectres d'absorption UV-visible et de fluorescence de ces films. La Figure 3.37 présente cette évolution

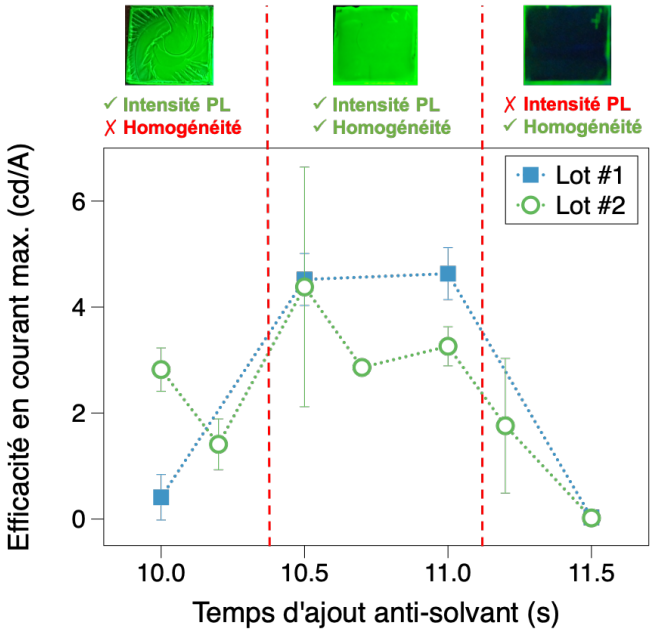


Figure 3.36 – Efficacités en courant maximales de dispositifs PeLEDs en fonction du temps d'ajout d'anti-solvant sur la couche de pérovskite, pour 2 lots d'expériences différents. Au-dessus du graphe sont indiqués les raisons de baisse des performances, entre homogénéité et intensité de fluorescence

en fonction du spin-coater utilisé, avec (Ossila) ou sans capot (SCS) pour confiner l'atmosphère immédiate du substrat. L'évolution de l'intensité du pic de PL en fonction de l'équipement est reportée sur la Figure 3.38. Celle-ci indique en premier lieu que l'intensité de photoluminescence est légèrement plus faible avec le spin-coater SCS, provenant de la difficulté de reproduire la même cristallisation sur deux équipements différents, comme discuté plus haut et en accord avec les différences de performances obtenues sur les deux équipements.

Par ailleurs, on observe que tandis qu'avec l'équipement Ossila le pic de fluorescence ne diminue que légèrement, avec le spin-coater SCS l'intensité de fluorescence chute de 50 % brutalement, après une dizaine de dépôts successifs : cette chute est provoquée par la saturation en solvants qui modifie les cinétiques d'évaporation du solvant de la solution, et décale donc le temps d'ajout d'anti-solvant optimal vers les temps courts. Ainsi en gardant le temps d'ajout constant, à partir d'un certain nombre de dépôts l'ajout du solvant se fait pendant l'étape de cristallisation dans laquelle la croissance des grains est majoritaire et leur nucléation est minime. On remarque également que bien que la chute de fluorescence se produit à partir de 11 dépôts, dès le dépôt n°7 la longueur d'onde du pic de PL se décale vers le rouge (Figure 3.37 (d)), suggérant un début de modification de la cristallinité des films. D'autre part, alors qu'avec l'équipement Ossila, le spectre d'absorption reste globalement le même au cours des dépôts malgré une légère oscillation de la densité optique, avec l'équipement SCS le spectre change brutalement à partir du dépôt n°7 (Figure 3.37 (a) et (b)), ce qui correspond au changement du spectre de PL avec un décalage du pic vers le rouge, avant de voir son intensité chuter brutalement. A partir du dépôt n°7, le spectre d'absorption devient similaire à ceux observés pour un temps d'ajout trop tard (12 s) ou sans ajout d'anti-solvant de la Figure 3.26 (c) (page 93). Cela confirme bien le décalage du temps optimal d'anti-solvant vers les temps courts, avec une étape de croissance apparaissant plus tôt.

Pour confirmer ce phénomène, nous avons choisi de saturer manuellement l'atmosphère de la BAG en plaçant à l'intérieur de celle-ci un bécher de DMF pour qu'il s'évapore dans cette enceinte et puisse la saturer, pour une durée de 2 h. Nous avons fabriqué des films de pérovskite à différents temps

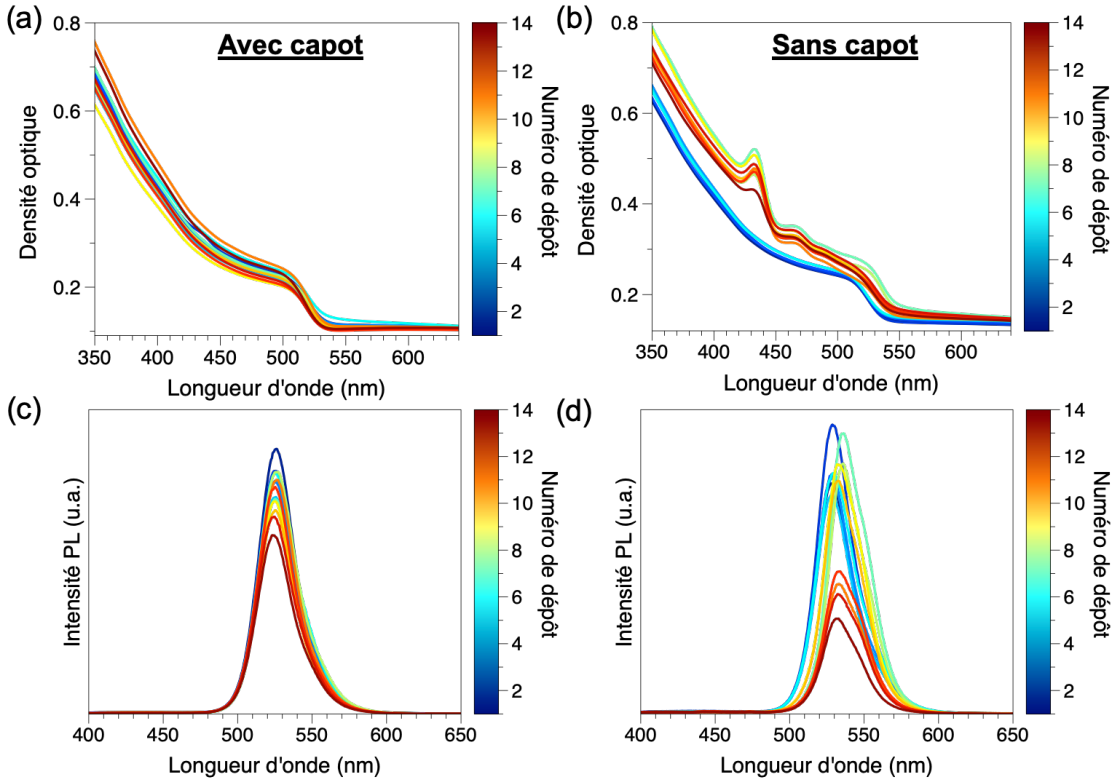


Figure 3.37 – Évolution des spectres d'absorption UV-visible ((a) et (b)) et de photoluminescence ((c) et (d)) de films pérovskites déposés successivement, avec 2 équipements de spin-coating : (a) et (c) Équipement Ossila, avec capot ; (b) et (d) Équipement SCS, sans capot. Le temps d'ajout d'anti-solvant a été fixé pour tous les dépôts au temps optimal pour chaque équipement (11 s pour l'équipement avec capot, 12 s pour celui sans capot)

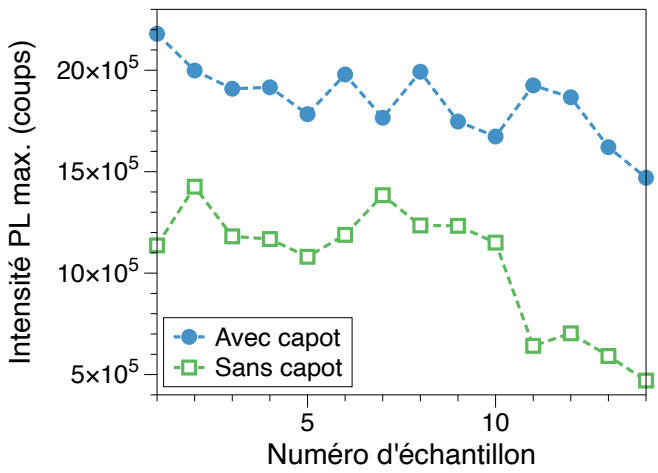


Figure 3.38 – Evolution de l'intensité du pic de photoluminescence des films au cours des dépôts en fonction du spin-coater utilisé

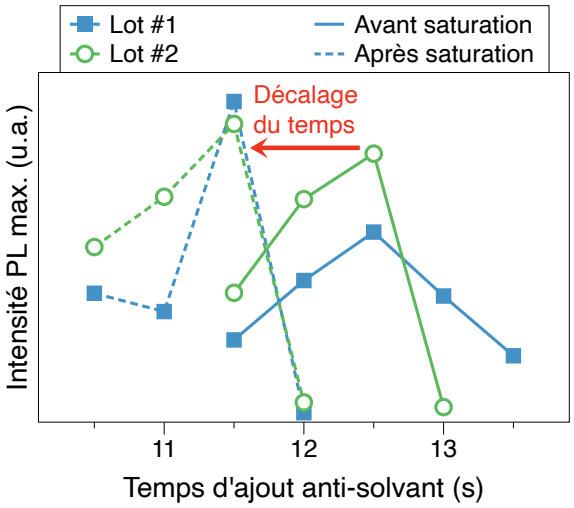


Figure 3.39 – Intensité du pic de PL de films pérovskites en fonction du temps d'ajout de l'anti-solvant, avant et après saturation en DMF de la BAG, pour deux lots d'expériences différents (avec le spin-coater SCS et l'équipement d'ajout d'anti-solvant)

d'ajout d'anti-solvant à l'aide du spin-coater SCS et de l'équipement d'injection d'anti-solvant, avant et après saturation de la BAG, et avons suivi l'évolution de l'intensité des pics de fluorescence en fonction du temps d'ajout. Comme l'indique la Figure 3.39, initialement en faisant varier le temps d'ajout d'anti-solvant le maximum d'intensité PL est obtenu pour un temps d'ajout de 12,5 s, résultat reproductible sur deux lots d'expériences différents. Après avoir saturé l'atmosphère à l'aide des vapeurs de DMF, le temps d'ajout nécessaire pour obtenir une intensité PL maximum s'est réduit à 11,5 s. Cela est probablement dû à la modification d'équilibre à la surface du film pendant l'évaporation : l'atmosphère en contact avec le film ayant une composition en solvant gazeux différente après l'étape de saturation en DMF, les cinétiques d'évaporation de ce solvant sont modifiées et influencent alors les cinétiques de cristallisation du film pérovskite. La phase de croissance du film pérovskite est ainsi décalée vers les temps courts, tout comme le temps d'ajout d'anti-solvant optimal.

L'effet des vapeurs de solvants sur les films pérovskites a également été évoqué dans une étude[108], dans laquelle les chercheurs conseillent pour limiter cet effet, soit de réaliser des purges avec des flux constants d'azote pendant 1 h entre chaque échantillon, soit d'appliquer un flux d'air entre chaque dépôt pour débarrasser la BAG des solvants résiduels. Cela représente un défi rarement abordé dans la littérature mais qui a un réel impact sur la reproductibilité de fabrication des dispositifs à base de pérovskite.

Discussion

En conclusion, grâce à la fabrication d'un équipement d'injection automatisée de solvant, nous avons pu montrer que l'étape d'ajout d'anti-solvant était particulièrement critique dans la fabrication de films pérovskites de bonne qualité, et qu'il était nécessaire de contrôler cette étape précisément. En effet, la variation d'un temps très court (typiquement 0,2 s) de ce temps d'ajout peut avoir des conséquences dramatiques pour la fluorescence des films pérovskites ainsi que pour leur efficacité. Cependant, l'équipement d'injection automatisée n'a pas permis d'améliorer les performances des dispositifs PeLEDs dans son état actuel. Bien qu'il ait permis de faciliter l'injection d'anti-solvant à un temps précis, il a également amené de nouveaux défis dus à l'utilisation d'un nouveau spin-coater, et a mis en évidence l'influence de l'atmosphère lors du dépôt en solution de films pérovskites. Il

108. Michael Saliba et al. *Chemistry of Materials*. P. 4193-4201, 2018.

serait nécessaire de modifier le montage expérimental pour pouvoir l'utiliser de manière routinière, notamment en le connectant à un équipement de dépôt équipé d'un capot confinant l'atmosphère immédiate du substrat en rotation.

Néanmoins, il semblerait qu'il soit possible d'améliorer la robustesse de la méthode d'anti-solvant en sélectionnant judicieusement la nature de l'anti-solvant et du solvant de la solution. Ainsi, Zhao *et al.* ont observé que l'utilisation simultanée d'anisole comme anti-solvant et d'un co-solvant de DMF:DMSO permettait d'obtenir des cellules solaires efficaces avec une faible sensibilité au temps d'anti-solvant[40]. Une autre étude a révélé le même phénomène avec un anti-solvant de toluène et un couple de solvants DMF:DMSO[230]. L'équipe de A. Wakamiya a également montré la possibilité d'élargir la fenêtre de procédé de 1 s à 13 s en utilisant seulement le DMSO comme solvant (celui-ci étant moins volatile que le DMF), couplé à un complexe précurseur de $CH_3NH_3PbI_3$ ayant une meilleure solubilité dans le DMSO[231]. Bien sûr, le choix du solvant ou des co-solvants et du couple solvant/anti-solvant dépend fortement du système pérovskite utilisé, et il serait nécessaire de réaliser une étude approfondie pour trouver le meilleur couple pour ce système quasi-2D PEAFAPB.

3.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons appréhendé l'effet prépondérant de la couche de pérovskite et de son dépôt pour l'obtention de PeLEDs efficaces. En effet la réduction de sa dimension avec l'utilisation de pérovskites quasi-2D et l'optimisation fine de leur stœchiométrie, mais aussi l'ajustement des couples de solvants ainsi que des paramètres de dépôt sont indispensables pour la fabrication optimale de ces dispositifs. Grâce à ces diverses améliorations, nous avons pu obtenir des efficacités supérieures à 40 $cd.A^{-1}$ et avoisinant les 10 % d'EQE, ce qui est prometteur pour le futur des PeLEDs. Par ailleurs, nous avons mis en lumière les difficultés de reproductibilité qui peuvent gêner leur développement. En particulier, l'utilisation de l'étape d'anti-solvant est prometteuse pour améliorer les performances des films pérovskites, mais cette méthode est relativement difficile à contrôler. Pour contrer cela, nous avons développé un équipement d'injection automatisée d'anti-solvant, ce qui nous a permis de révéler la fenêtre de procédé très étroite relative à cette méthode. L'utilisation de cet équipement a néanmoins fait ressortir de nouvelles difficultés, concernant la dépendance du procédé de dépôt à l'atmosphère environnante en particulier. Enfin, nous avons étudié l'impact des couches sous-jacentes lors du dépôt de couches minces pérovskites, qui influencent fortement leur cristallisation. Nous avons alors pu mettre en évidence des cinétiques différentes d'évolution des phases pérovskites en fonction du substrat, après une exposition à l'humidité ambiante.

Dans le chapitre suivant, nous verrons que les couches de transport de charges sur lesquelles le matériau pérovskite est déposé n'ont pas seulement un effet sur sa cristallisation, mais peuvent également induire des interactions à l'interface entre les deux matériaux. C'est le cas notamment du PEDOT:PSS, qui subit un dopage lorsqu'il est mis en contact avec les précurseurs de la pérovskite, induisant une augmentation de sa conductivité électrique.

40. Baodan Zhao et al. *Nature Photonics*. P. 1-10, 2018.
230. Yaoguang Rong et al. *Nanoscale*. P. 10595-10599, 2015.
231. Masashi Ozaki et al. *Angewandte Chemie - International Edition*. P. 9389-9393, 2019.

Chapitre 4

Dopage du PEDOT:PSS par les précurseurs pérovskites

4.1 Présentation du PEDOT:PSS : intérêts et limites

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) est un polymère conducteur populaire en électronique organique pour ses propriétés singulières. Il consiste en un mélange de deux polymères : le PEDOT, polymère conjugué dérivé du polythiophène dont une fraction des atomes de soufre est protonée avec des charges positives, et le PSS, polystyrène sulfoné chargé négativement. Le PEDOT étant insoluble dans bon nombre de solvants et instable dans son état neutre, le PSS est utilisé comme contre-ion du PEDOT et permet la solubilisation du PEDOT:PSS dans l'eau en maintenant les segments de chaînes PEDOT dispersés dans le milieu aqueux, et permet d'augmenter sa conductivité[232]. La structure chimique de ce matériau est représentée sur la Figure 4.1.

Les propriétés remarquables du PEDOT:PSS telles que la facilité d'en faire un film mince via des méthodes de dépôt en solution variées et à partir de solutions dans l'eau (sans utilisation de solvant toxique), la transparence élevée dans le domaine visible, la stabilité thermique adaptée à l'électronique ainsi que la possibilité d'obtenir des conductivités importantes en font un matériau de choix pour de nombreuses applications, notamment comme couches d'injection des trous (HIL) dans des dispositifs OLED[233-235], PeLED[39,46], OPV[236-238] ou des cellules solaires pérovskites[239,240], mais également dans des transistors électrochimiques organiques[241]. En particulier, de nombreuses études ont montré que la conductivité du PEDOT:PSS peut être significativement améliorée par différents traitements, thermiques, lumineux ou par des solvants organiques, liquides ioniques, sels, etc.[242]. Ainsi, le post-traitement du PEDOT:PSS par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 a permis d'obtenir une conductivité de 4380 $S.cm^{-1}$, améliorant de 4 ordres de grandeur la conductivité par rapport au film de PEDOT:PSS non-traité[243]. De telles valeurs de conductivité permettent l'utilisation du PEDOT:PSS

232. Magatte N. Gueye et al. *Progress in Materials Science*. P. 100616, 2020.
233. W H Kim et al. *Applied Physics Letters*. P. 3844-3846, 2002.
234. K Fehse et al. *Advanced Materials*. P. 441-444, 2007.
235. Youtian Tao et al. *J. Mater. Chem.* P. 4091-4096, 2008.
39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
46. Kebin Lin et al. *Nature*. P. 245-248, 2018.
236. Stephan Kirchmeyer et al. *Journal of Materials Chemistry*. P. 2077-2088, 2005.
237. Kuan Sun et al. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. P. 4438-4462, 2015.
238. Kui Jiang et al. *Joule*. P. 3020-3033, 2019.
239. Lijun Hu et al. *J. Mater. Chem. A*. P. 16583-16589, 2018.
240. Hyungcheol Back et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. P. 309-315, 2016.
241. Dion Khodagholy et al. *Nature Communications*. P. 1-6, 2013.
242. Hui Shi et al. *Advanced Electronic Materials*. P. 1-16, 2015.
243. Nara Kim et al. *Advanced Materials*. P. 2268-2272, 2014.

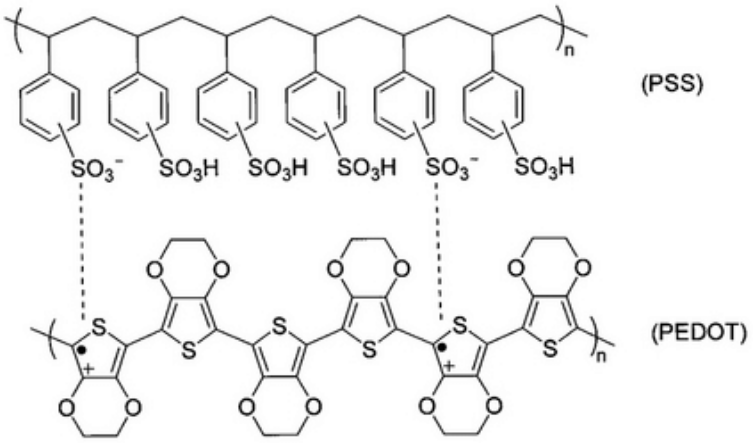


Figure 4.1 – Schéma moléculaire du PEDOT:PSS

comme électrode conductrice et transparente, indispensable dans les dispositifs électroniques tels que les LEDs et les cellules solaires, en remplaçant par exemple l'ITO dont la présence d'élément rare et le coût élevé sont prohibitifs pour la fabrication de dispositifs flexibles de faible coût[184].

Les dispersions aqueuses de PEDOT:PSS sont disponibles dans le commerce, une des plus connues étant la marque Clevios, vendue par la société Heraeus. De nombreux grades de PEDOT:PSS existent : on peut par exemple citer le Clevios P VP CH 8000, le Clevios P VP AI 4083, le Clevios PH, le Clevios PH 500 ou encore le Clevios PH 1000, chacun ayant des propriétés différentes (notamment de conductivité) pour répondre aux exigences de différentes applications de l'électronique organique[242]. Ainsi, une large gamme de conductivités peut être obtenue, de 10^{-6} à 10^{3} S.cm^{-1}. Le PEDOT:PSS possède par ailleurs un travail de sortie autour de 5 - 5,2 eV, favorable pour une injection efficace des trous dans les couches émettrices.

Le PEDOT:PSS présente cependant des limites, notamment dans les dispositifs à base de pérovskite. Il a été montré que l'interface entre le PEDOT:PSS et la pérovskite n'est pas favorable car plusieurs interactions peuvent avoir lieu. L'extinction (*quenching* en anglais) de luminescence à l'interface entre la pérovskite et le PEDOT:PSS est un phénomène bien connu limitant l'efficacité et la stabilité des dispositifs, et attribué à trois facteurs : 1) la barrière d'énergie entre ces couches, pouvant causer un mauvais équilibre à l'injection des charges ; 2) la faible cristallisation de la pérovskite sur un substrat ITO/PEDOT:PSS ; 3) la nature acide du PEDOT:PSS, avec un pH entre 1 et 2 pouvant dégrader l'ITO et la pérovskite, réduisant la stabilité[244]. Gotanda *et al.* ont également montré un transfert de charge à l'interface PEDOT:PSS/pérovskite, conduisant à un dé-dopage du PEDOT:PSS supposé responsable de la réduction de la tension en circuit ouvert des cellules solaires[245]. Un échange de protons a aussi été observé à l'interface PEDOT:PSS/MAPI[246]. Les stratégies majoritairement adoptées pour limiter les interactions à l'interface entre la HIL et la couche active sont la modification du PEDOT:PSS par ajout d'additifs tels que l'urée[247] ou l'oxyde de molybdénum-ammoniac[244,248], ou l'insertion d'une couche interfaciale (couche "tampon") : on peut citer à ce propos les exemples du

184. Jonghee Lee et al. *Synthetic Metals.* P. 99-102, 2018.
242. Hui Shi et al. *Advanced Electronic Materials.* P. 1-16, 2015.
244. Yan Meng et al. *Organic Electronics.* P. 47-53, 2019.
245. Takeshi Gotanda et al. *Applied Physics Express* , 2019.
246. Yan-Fang Chen et al. *Journal of the American Chemical Society.* P. 16359-16364, 2017.
247. Ruiting Fan et al. *Materials Letters.* P. 127878, 2020.
248. Yuanming Zhou et al. *Micromachines.* P. 1-11, 2019.

polyéthylène glycol[249], du polyvinylpyrrolidone[250], du poly (9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO)[251], de petites molécules comme le NPB[252], du thiocyanate de cuivre[253], ou du LiF[254].

Enfin, une caractéristique physique notoire du PEDOT:PSS est son anisotropie de conductivité, provenant de sa morphologie et impliquant une grande différence de niveaux de conductivité dans le plan (direction parallèle au substrat) et hors du plan (direction perpendiculaire au substrat)[255]. Cette anisotropie peut être relativement prononcée, avec dans certains cas un ratio de 10^5 entre les conductivités dans le plan et hors du plan[256]. Cette caractéristique est importante notamment dans le cas des écrans utilisant des pixels, car la conductivité dans le plan cause ce que l'on nomme un "cross-talk" c'est-à-dire une "communication" de charges entre les pixels voisins non-souhaitable, et la conductivité hors du plan a un effet important sur le transport des charges dans les dispositifs.

4.2 Particularité de l'interface PEDOT:PSS/pérovskite : zone singulière d'émission de lumière

Dans le cadre de cette thèse, le PEDOT:PSS est utilisé comme HIL/HTL de référence, car couramment utilisé au laboratoire dans les applications OLED/OPV et facile d'utilisation, en plus de ne pas utiliser de solvant toxique (en solution dans l'eau). Le grade de PEDOT:PSS utilisé ici, sauf indication contraire, est le Clevios PH de la société Heraeus, présentant une conductivité théorique de 10-100 $S.cm^{-1}$ (donnée par le fabricant).

Lors du processus de fabrication d'une PeLED, après dépôt du PEDOT:PSS et avant recuit, la couche est généralement détourée à certains endroits, notamment du côté de la prise de contact des électrodes pour les mesures électro-optiques, tel qu'illustré en Figure 4.2 (a) et (b). En effet, les pinces de contact 3M appliquant une force non négligeable, leur utilisation peut provoquer la perforation de l'électrode et induire un contact direct entre l'électrode et le PEDOT:PSS, qui pourra facilement transporter les charges jusqu'à l'électrode inférieure d'ITO. Les charges ne traversant pas le dispositif comme souhaité, cela entraîne l'augmentation des courants de fuite, préjudiciable pour les performances (Figure 4.2 (c)).

Une émission de lumière singulière a cependant été observée lorsque le PEDOT:PSS n'est pas détouré de cette zone, clairement identifiable sur la Figure 4.3 (a). Pourtant, cette zone étant dépourvue d'ITO ne devrait pas émettre de lumière, puisque les trous n'y sont normalement pas acheminés. En effet, la surface active des dispositifs est définie par le recouvrement des motifs des électrodes (ici ITO et aluminium), les charges se déplaçant dans le dispositif dans le sens du champ électrique appliqué entre ces deux électrodes. On pourrait penser que cette émission provient de la bonne conductivité électrique de ce grade de PEDOT:PSS, voire de l'anisotropie de sa conductivité qui peut causer des phénomènes de *cross-talk*, comme évoqué plus haut. Cependant la fabrication d'une architecture similaire en remplaçant la pérovskite par du Super Yellow n'a pas permis l'observation du même phénomène, mais une émission limitée à la zone définie par le motif des électrodes (Figure 4.3 (c)). Une autre possibilité est le transport des charges par la couche de pérovskite : comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre 1, les pérovskites sont connues pour posséder de relativement bonnes mobilités des électrons et des trous. La conduction latérale des charges dans la couche de pérovskite pourrait

249. Rui Zhang et al. *Solar Energy*. P. 398-403, 2019.
250. Yunho Ahn et al. *Applied Surface Science*. P. 145071, 2020.
251. Chunyan Lin et al. *Nanotechnology* , 2018.
252. Shuang Ma et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. P. 110379, 2020.
253. Qi Xiong et al. *Organic Electronics*. P. 151-156, 2018.
254. Zongtao Li et al. *Organic Electronics*. P. 1-8, 2020.
255. Alexandre Mantovani Nardes et al. *Advanced Materials*. P. 1196-1200, 2007.
256. S Fujii et al. *J. Mater. Chem. C*. P. 7153-7158, 2015.

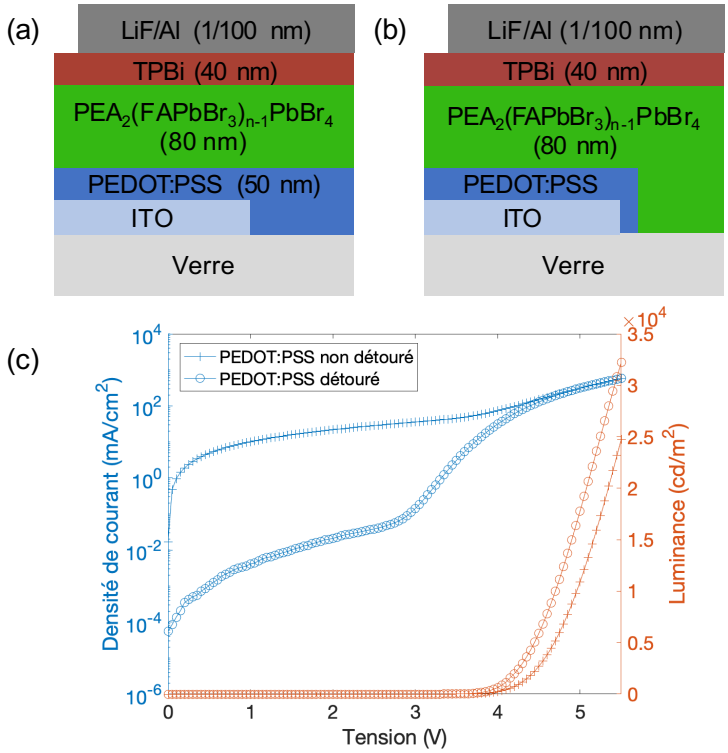


Figure 4.2 – Comparaison du comportement d'une PeLED avec et sans détourage du PEDOT:PSS. (a) Empilement sans détourage (b) Empilement indiquant la zone détourée (c) Caractéristiques J-V-L résultantes

donc être responsable de l'émission singulière observée. Néanmoins, la fabrication d'un dispositif en détourant le PEDOT:PSS sans détourer la couche de pérovskite a permis d'écarter cette hypothèse, comme le montre la Figure 4.3 (b).

À ce stade, il est donc clair que l'utilisation simultanée du PEDOT:PSS et de la pérovskite est probablement la cause de l'émission singulière observée. Plusieurs questionnements apparaissent à la lumière de ces observations : **Quelle est l'origine de ce transport ? Quels sont les mécanismes mis en jeu ?** Nous tenterons de répondre à ces questions au cours de ce chapitre.

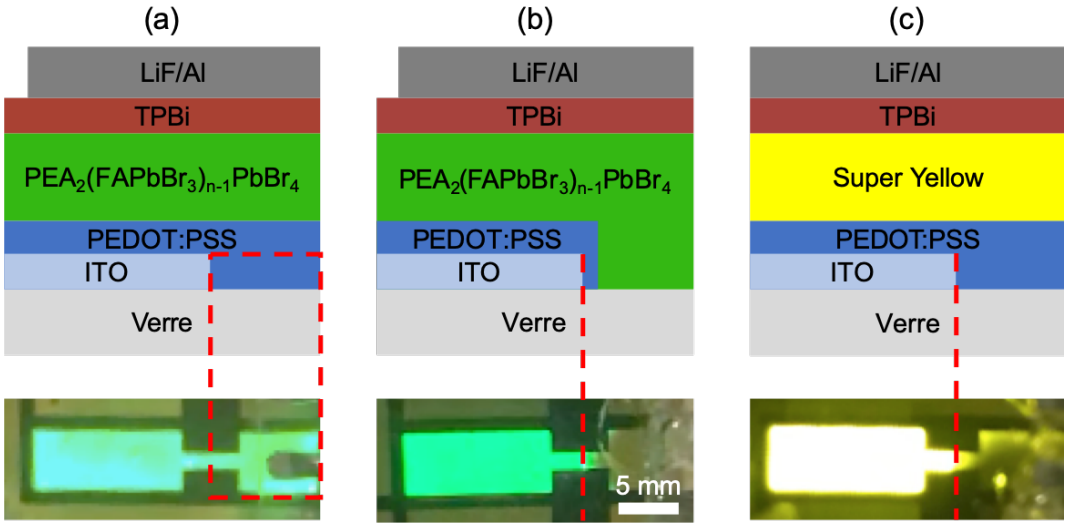


Figure 4.3 – Observation d'une zone d'émission singulière causée par l'interface PEDOT:PSS/pérovskite. Schémas des empilements réalisés (haut) et photographies des dispositifs correspondants en fonctionnement (bas) : (a) PEDOT:PSS non détouré/pérovskite ; (b) PEDOT:PSS détouré/pérovskite ; (c) PEDOT:PSS non détouré/Super Yellow. Les traits pointillés rouge indiquent le bord du motif de l'électrode d'ITO, et l'émission inattendue dans le cas (a)

4.3 Mesure de la conductivité latérale de la bicouche PEDOT:PSS/pérovskite

4.3.1 Observation de l'augmentation de conductivité

Dans le but de comprendre le phénomène d'émission singulière observé, nous avons mesuré les conductivités latérales de chaque couche et ensemble de couches. Pour cela, une électrode d'or (50 nm) est déposée par évaporation sous vide à faisceau d'électrons sur un substrat de verre, précédée par une couche de titane (10 nm) permettant d'améliorer l'adhérence de la couche d'or (vitesses de dépôt $\simeq$ 0,1 nm.s^{-1}). Ces matériaux sont déposés à travers le masque d'électrode des dispositifs LEDs définissant 4 zones actives sur le substrat (Figure 4.4). Puis une couche de 50 nm de PEDOT:PSS est déposée par spin-coating sur l'électrode Ti/Au en utilisant la même procédure que pour la fabrication des PeLEDs détaillée plus haut, après un traitement à l'UV-ozone de 10 minutes pour améliorer sa mouillabilité sur l'électrode. Les couches actives (pérovskite, Super Yellow) sont par la suite déposées par spin-coating en utilisant là aussi les mêmes procédures que pour les dispositifs LEDs. Toutes les couches subissent un recuit thermique pour s'assurer d'avoir des films compacts et secs.

En appliquant alternativement une tension entre 2 contacts d'électrodes, c'est-à-dire entre a et b, b et c puis c et d, 3 zones de mesure sont alors définies, comme indiqué en pointillés blancs sur la Figure 4.4. Les mesures sont effectuées en appliquant un balayage de tension de - 5 à + 5 V, dans le noir et sous atmosphère inerte. La conductivité électrique est déterminée en mesurant le courant circulant à travers ces zones de mesure : la pente de la courbe I(V) correspond à la conductance G, exprimée en Siemens (S). En supposant que les matériaux sont uniformes dans tout l'échantillon, et donc que le champ électrique et la densité de courant sont parallèles et constants le long de cet échantillon, on peut déduire la conductivité électrique σ en S.cm^{-1} de l'équation :

$$\sigma = G \cdot \frac{l}{A} \tag{4.1}$$

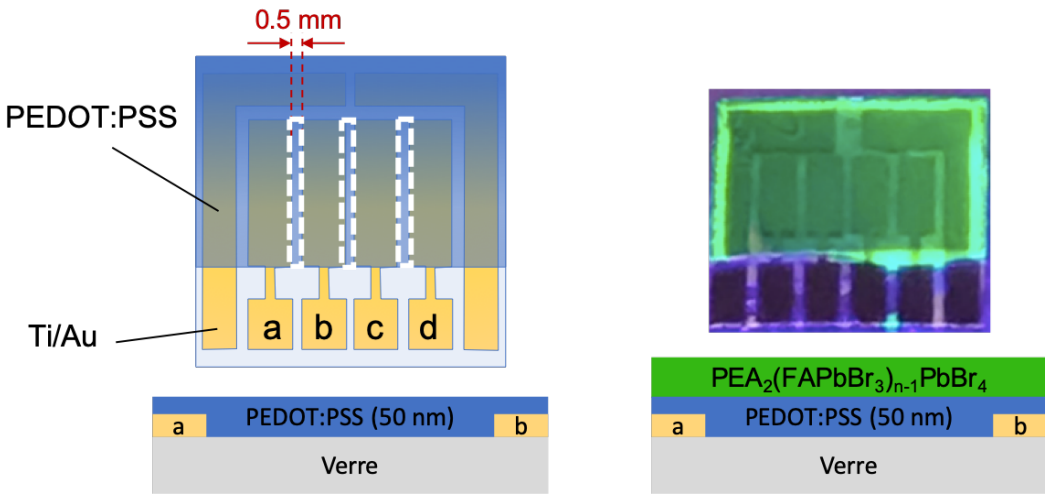


Figure 4.4 – Illustration de la structure utilisée pour la mesure de conductivité latérale, sans (gauche) et avec (droite) pérovskite : les figures du haut représentent une vue de dessus du dispositif (à droite, une photographie sous lumière UV), celles du bas représentent une vue en coupe. Les zones en pointillés blancs représentent les 3 zones de mesure de conductivité

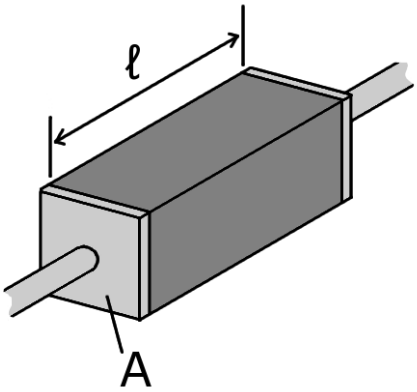


Figure 4.5 – Représentation schématique d'un matériau ayant un contact électrique à chaque extrémité, indiquant la géométrie de la mesure

avec l la longueur de l'échantillon en cm et A l'aire de la section en coupe de l'échantillon en cm^2, comme représenté sur la Figure 4.5. Dans le cas présent la longueur l est en fait la distance entre deux contacts (0,5 mm), et A est le produit de la longueur d'une surface active (5 mm) par l'épaisseur de l'échantillon (par exemple 50 nm pour le PEDOT:PSS). Les valeurs de conductivité/conductance données par la suite sont les moyennes des 3 valeurs obtenues par échantillon (entre a et b, b et c puis c et d), parfois sur plusieurs échantillons. Cette méthode de mesure relativement simple a déjà été utilisée dans des études antérieures[255]. Ici on mesure donc exclusivement des conductivités latérales.

Des mesures de conductivité électrique ont ainsi été réalisées sur différentes bicouches à base de PEDOT:PSS. Pour cette étude nous avons utilisé 2 types de pérovskites hybrides : la pérovskite quasi-2D PEAFAPB utilisée tout au long de ce manuscrit, et le $CH_3NH_3PbI_3$ ou MAPI, la pérovskite la plus connue pour les dispositifs photoniques, en particulier pour les applications de cellules solaires[21,257,258].

255. Alexandre Mantovani Nardes et al. *Advanced Materials*. P. 1196-1200, 2007.
21. Akihiro Kojima et al. *Journal of the American Chemical Society*. P. 6050-6051, 2009.
257. Dounya Barrit et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1807544, 2019.
258. Fadi Kamal Aldibaja et al. *J. Mater. Chem. A*. P. 9194-9200, 2015.

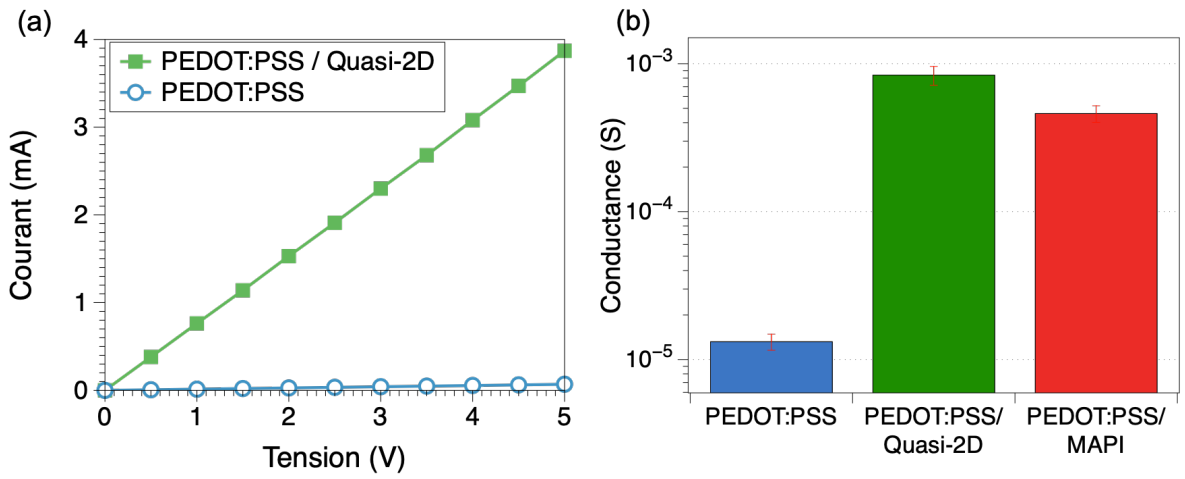


Figure 4.6 – (a) Courbes courant-tension typiques mesurées sur PEDOT:PSS et sur la bicouche PEDOT:PSS/quasi-2D. (b) Valeurs de conductance mesurées sur PEDOT:PSS et les bicouches PEDOT:PSS/pérovskite

La Figure 4.6 (a) montre par exemple le comportement ohmique du PEDOT:PSS seul et recouvert d'une couche de pérovskite quasi-2D. On peut ainsi observer une augmentation significative du courant pour la structure en bicouche comparée au PEDOT:PSS seul. Les valeurs de conductance obtenues pour différentes couches sont répertoriées sur la Figure 4.6 (b). Notons que pour l'instant il est impossible de déduire les valeurs de conductivité, c'est pourquoi nous avons conservé les valeurs de conductance ici. Pour évaluer les conductivités, il est nécessaire de connaître l'épaisseur exacte de matériau conducteur. De plus, nous devons déterminer si la conduction se déroule dans la couche de PEDOT:PSS, dans la pérovskite ou dans les deux à la fois.

On observe que la conductance d'un film de PEDOT:PSS est améliorée de quasiment 2 ordres de grandeur lorsqu'une couche de pérovskite est déposée dessus, avec des valeurs de $1{,}3.10^{-5}$ S pour le PEDOT:PSS seul, $8{,}4.10^{-4}$ S pour le PEDOT:PSS recouvert de quasi-2D et $4{,}6.10^{-4}$ S pour le PEDOT:PSS recouvert de MAPI. En comparaison, une expérience de contrôle est effectuée en déposant une couche mince de Super Yellow sur le PEDOT:PSS. Aucune amélioration de conductance n'est observée (Tableau 4.1 et Figure 4.7), indiquant que le polymère semi-conducteur n'a pas d'influence sur la conductivité du PEDOT:PSS. La mesure de conductance des couches de pérovskite seules (sans PEDOT:PSS) indique par ailleurs des valeurs de $4{,}11.10^{-11}$ S pour la quasi-2D et $1{,}19.10^{-12}$ S pour la MAPI. Le matériau pérovskite en lui-même a une très faible conductivité électrique comparée au PEDOT:PSS. Par conséquent, il est probable que la bicouche PEDOT:PSS/pérovskite possède un comportement électrique singulier comparé aux matériaux de PEDOT:PSS et pérovskite seuls.

4.3.2 Identification du matériau responsable du phénomène

Un point crucial est maintenant de déterminer lequel des matériaux de la bicouche dope l'autre, ainsi que l'épaisseur participant à cette augmentation de conductivité. Pour cela, nous avons fait varier l'épaisseur de chaque couche du système PEDOT:PSS/pérovskite. Comme indiqué sur la Figure 4.8 (a), l'épaisseur de pérovskite peut être modifiée en ajustant la concentration de précurseurs pérovskite dans le DMF. Ainsi, en allant de 0,1 à 1 mol.L^{-1}, on peut obtenir des épaisseurs entre $26,8 \pm 3,7$ nm et 507 ± 10 nm. La variation de l'épaisseur de PEDOT:PSS est obtenue différemment. Le PEDOT:PSS étant vendu en solution dans l'eau, il n'est pas possible de contrôler sa concentration pour obtenir des films plus épais. Pour faire varier son épaisseur, on peut modifier ses paramètres de spin-coating ou sa méthode de dépôt. Ainsi, des films d'épaisseur allant de 40 à 135 nm ont été fabriqués en

TABLEAU 4.1 – Valeurs de conductance de différents couples de matériaux semi-conducteurs

Empilement	Conductance (S)
PEDOT:PSS	$(1{,}22 \pm 0{,}33).10^{-5}$
PEDOT:PSS/Super Yellow	$(1{,}01 \pm 0{,}11).10^{-5}$
Quasi-2D	$(4{,}11 \pm 0.24).10^{-11}$
PEDOT:PSS/Quasi-2D	$(8{,}88 \pm 3{,}01).10^{-4}$
MAPI	$(1{,}19 \pm 0{,}21).10^{-12}$
PEDOT:PSS/MAPI	$(4{,}18 \pm 0{,}81).10^{-4}$

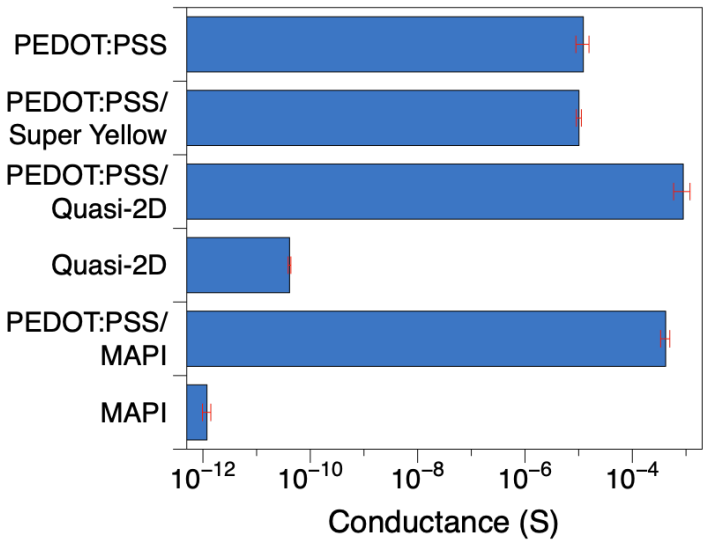


Figure 4.7 – Représentation graphique sous forme de barres des valeurs de conductance du Tableau 4.1

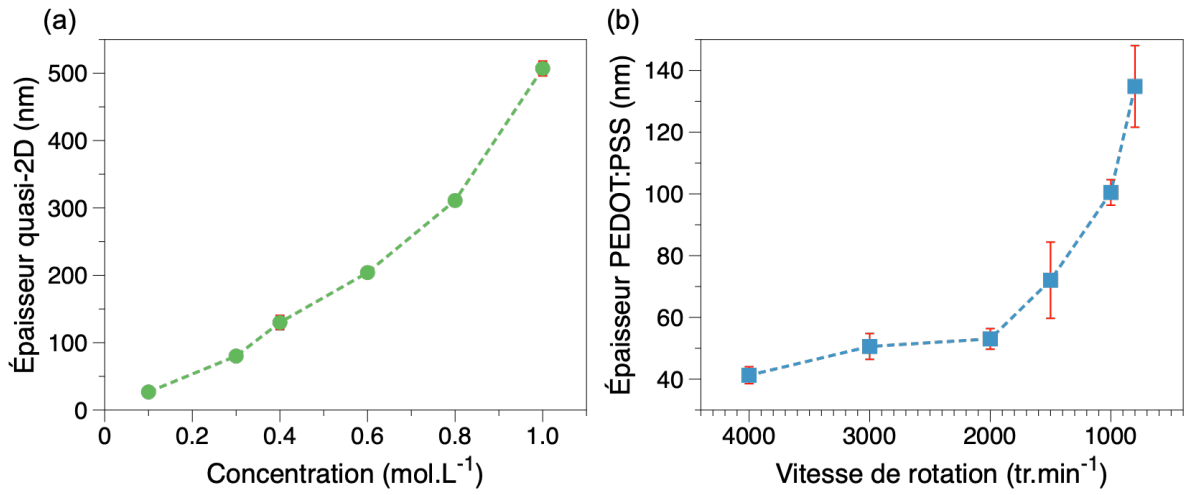


Figure 4.8 – (a) Variation de l'épaisseur de pérovskite quasi-2D en fonction de sa concentration dans le DMF. (b) Variation de l'épaisseur de PEDOT:PSS en fonction de la vitesse de rotation du spin-coating

utilisant des vitesses de spin-coating de 4 000 à 800 tr.min^{-1}, respectivement (Figure 4.8 (b)). Une vitesse de 800 tr.min^{-1} étant considérée comme la limite basse pour obtenir des films homogènes par spin-coating, il est nécessaire d'utiliser une autre méthode pour obtenir des films plus épais. Un dépôt par drop-casting a alors été réalisé : pour cela il suffit de déposer une goutte de solution sur le substrat, et laisser sécher la solution, d'abord 10 minutes à température ambiante, puis 30 minutes à 150°C. Cette technique a permis de former un film de PEDOT:PSS de 4 μm.

La Figure 4.9 (a) montre l'évolution de conductance du système [PEDOT:PSS (50 nm)/quasi-2D (x nm)], pour x = 0-500 nm. Celle-ci augmente significativement avec l'addition d'une fine couche de pérovskite quasi-2D. Cependant avec une couche de pérovskite plus épaisse (80-500 nm) la conductance reste constante, à $\simeq$ 1 mS. Ce résultat suggère une conduction électrique se produisant exclusivement à travers le PEDOT:PSS. Notons que la très fine couche de quasi-2D de 25 nm est déposée à partir d'une solution hautement diluée, ce qui minimise la quantité de dopant pouvant pénétrer dans le PEDOT:PSS, résultant en une conductance légèrement plus faible. L'expérience opposée avec le système [PEDOT:PSS (x nm)/quasi-2D (80 nm)], pour x = 40-4 000 nm, présente une tendance différente comme indiqué sur la Figure 4.9 (b). Entre 50 et 150 nm la conductance augmente linéairement. Ce comportement confirme une conduction dans tout le volume du PEDOT:PSS, impliquant une conductivité finale constante d'approximativement 20 S.cm^{-1}. Désormais, la conductivité sera utilisée en considérant l'épaisseur de PEDOT:PSS comme le milieu conducteur.

La Figure 4.9 (c) résume les valeurs de conductivité de cet ensemble d'expériences concernant le PEDOT:PSS recouvert ou non de pérovskite quasi-2D, en fonction de l'épaisseur de polymère. La couche unique de PEDOT:PSS présente une conductivité avoisinant les 0,2 S.cm^{-1}, valeur cohérente avec la littérature pour ce grade spécifique[259]. Les bicouches PEDOT:PSS/quasi-2D présentent quant à elles des conductivités similaires autour de 20 S.cm^{-1} peu importe l'épaisseur de PEDOT:PSS dans la gamme 40-150 nm. Il est intéressant de noter que le film très épais de PEDOT:PSS (4 μm) ne suit pas cette tendance (Figure 4.9 (b)). Ce comportement de la bicouche suggère que le dopage, certainement par diffusion chimique dans le PEDOT:PSS, ne se produit pas dans toute l'épaisseur de cette couche épaisse de PEDOT:PSS. À ce stade, les résultats confirment que la conduction se déroule

259. Yijie Xia et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*. P. 4131-4140, 2012.

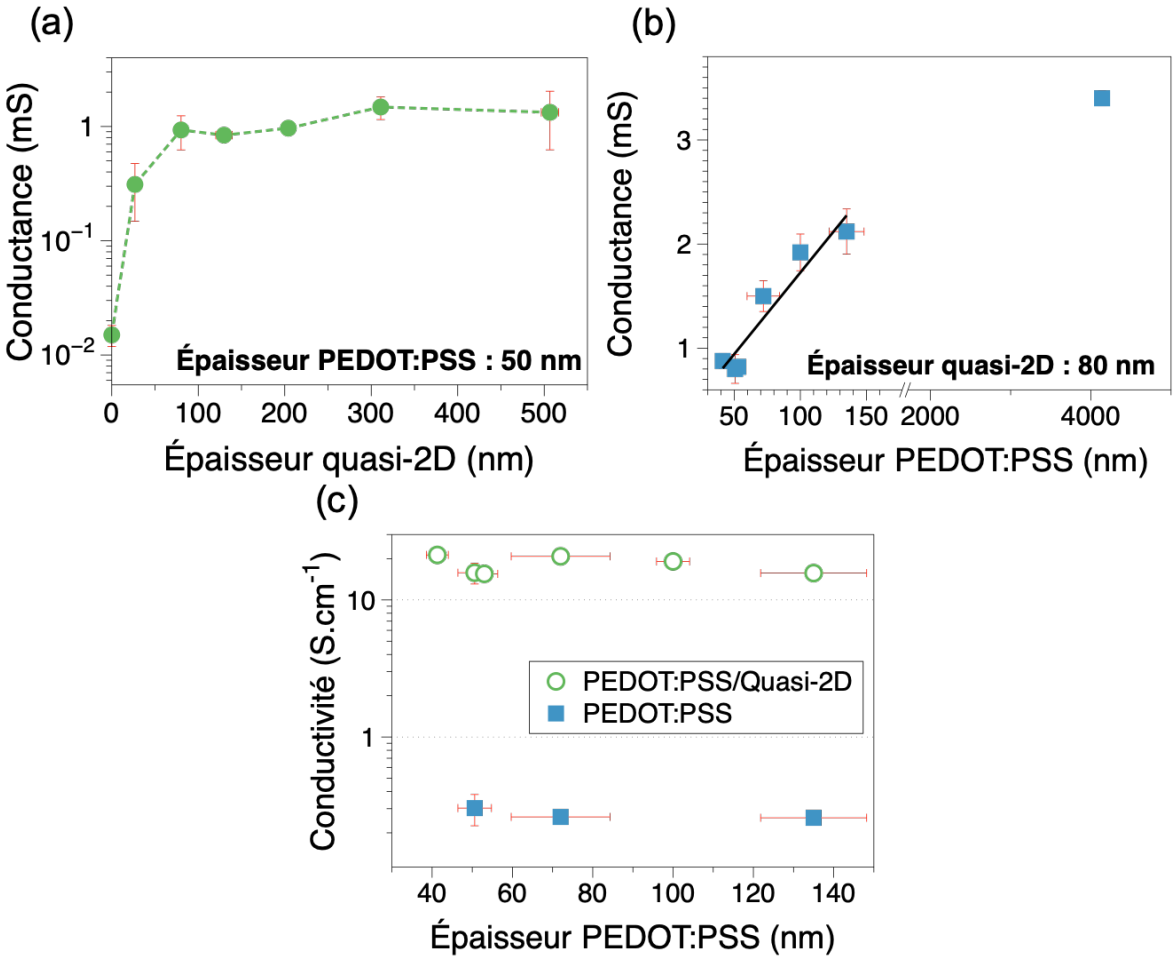


Figure 4.9 – (a) Variation de conductance en fonction de l'épaisseur de quasi-2D, montrant peu d'effet de l'épaisseur de pérovskite sur la couche de PEDOT:PSS dans la gamme 80-500 nm. (b) Effet de l'épaisseur de PEDOT:PSS sur les valeurs de conductance, montrant une dépendance linéaire entre 50 et 150 nm. (c) Valeurs de conductivité du PEDOT:PSS avec et sans pérovskite quasi-2D pour des épaisseurs variées de PEDOT:PSS

dans la couche de PEDOT:PSS et pas dans la couche de pérovskite. Par conséquent, il est présumé que le matériau pérovskite déposé au-dessus du PEDOT:PSS est responsable de l'augmentation de conductivité du polymère conducteur. Au contraire de recherches précédentes démontrant le dopage de polymères semi-conducteurs par le PEDOT:PSS[260], ici le PEDOT:PSS est lui-même dopé par les matériaux pérovskites.

4.3.3 Espèces responsables du dopage

4.3.3.1 Rôle du solvant

Après avoir identifié l'effet de dopage induisant une augmentation de la conductivité électrique du PEDOT:PSS par les matériaux pérovskites, il faut à présent définir quelles espèces spécifiques de la pérovskite sont susceptibles d'induire ce dopage. Comme nous l'avons évoqué au début de ce chapitre, de nombreux moyens existent pour augmenter la conductivité électrique du PEDOT:PSS. Parmi ces moyens, le traitement du PEDOT:PSS par des solvants organiques tels que le DMSO, le DMF, le NMP

260. Adam J Moulé et al. *J. Mater. Chem. C.* P. 2664-2676, 2015.

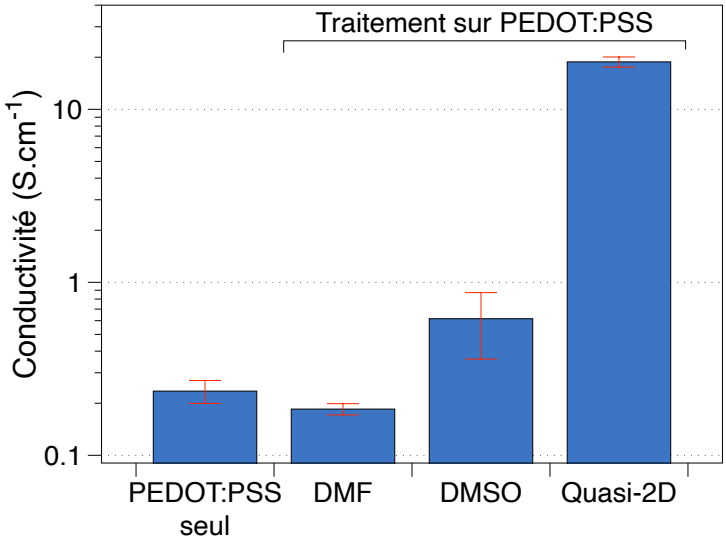


Figure 4.10 – Effet de l'exposition aux solvants DMF et DMSO sur la conductivité du PEDOT:PSS et comparaison avec l'effet de dopage causé par la pérovskite quasi-2D

ou encore l'éthylène glycol s'est avéré être un moyen efficace pour augmenter de plusieurs ordres de grandeur sa conductivité, soit en ajoutant ces composés à la solution aqueuse de PEDOT:PSS, soit en réalisant un post-traitement du film de PEDOT:PSS avec ces solvants[261]. Le mécanisme proposé dans ce cas est un changement de conformation des chaînes de PEDOT, provoqué par l'interaction entre les dipôles du composé organique et les dipôles ou charges des chaînes de PEDOT. Kim *et al.*[262] ont par exemple obtenu des valeurs de conductivité de 30 ± 10 S.cm^{-1} et 80 ± 30 S.cm^{-1} en mélangeant la solution aqueuse de PEDOT:PSS avec du DMF et du DMSO, respectivement, améliorant ainsi largement la conductivité initiale de 0,8 ± 0,1 S.cm^{-1}.

Le solvant de la solution de la pérovskite quasi-2D (et du MAPI) étant le DMF, nous nous sommes alors demandé s'il pouvait être à l'origine du dopage de PEDOT:PSS. Cette hypothèse a été vérifiée par l'exposition d'une couche mince de PEDOT:PSS à deux solvants différents, le DMF et le DMSO. La même procédure que lors du dépôt des couches pérovskites a été utilisée, c'est-à-dire le dépôt d'une goutte de solvant sur le PEDOT:PSS puis l'utilisation des mêmes paramètres de spin-coating, en supprimant seulement l'étape d'anti-solvant ; un recuit à 100°C pendant 1 minute a finalement été effectué, pour reproduire les conditions de dépôt des couches pérovskites. Les résultats semblent indiquer que le solvant de la solution de précurseurs pérovskites, dans les conditions de fabrication d'une couche mince, n'est pas responsable du dopage de la couche de PEDOT:PSS (Figure 4.10). En effet, la conductivité du PEDOT:PSS n'est pas améliorée en l'exposant à un traitement au DMF par rapport à sa valeur initiale de $(2,35 \pm 0,36).10^{-1}$ S.cm^{-1}, tandis que le DMSO semble améliorer très légèrement sa conductivité à une valeur de $(6,16 \pm 2,56).10^{-1}$ S.cm^{-1}, ce qui est loin de la valeur de conductivité obtenue après dépôt d'une couche de quasi-2D sur le PEDOT:PSS, à $18,8 \pm 1,27$ S.cm^{-1}. Notons qu'en mélangeant les solvants avec la solution aqueuse de PEDOT:PSS nous aurions probablement pu obtenir un dopage plus marqué comme dans la littérature citée plus haut, mais cela ne serait pas représentatif des conditions d'exposition du PEDOT:PSS à ces solvants organiques dans la pérovskite.

261. Jianyong Ouyang et al. *Polymer*. P. 8443-8450, 2004.
262. J. Y. Kim et al. *Synthetic Metals*. P. 311-316, 2002.

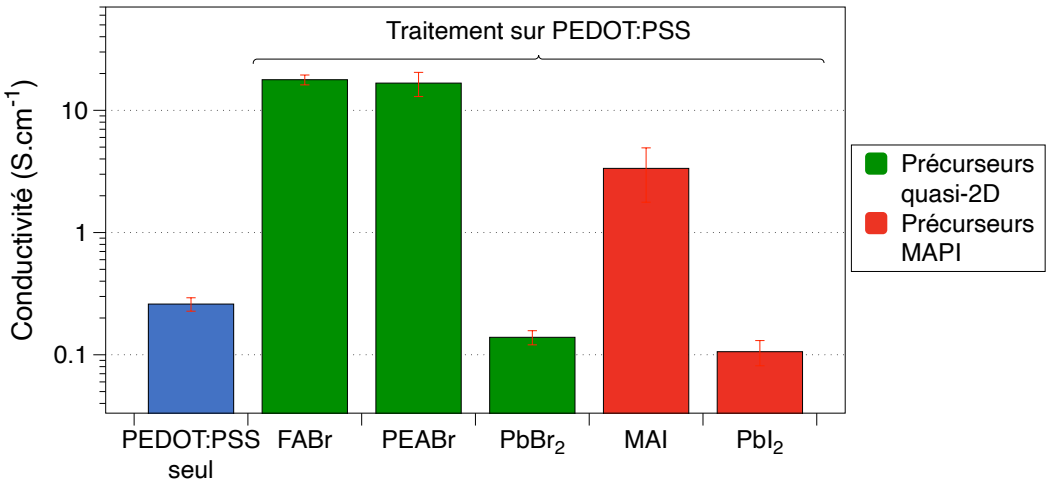


Figure 4.11 – Valeurs de conductivité du PEDOT:PSS seul et avec différents traitements avec des précurseurs pérovskites quasi-2D et MAPI

4.3.3.2 Rôle des précurseurs

Une autre hypothèse possible est le dopage du PEDOT:PSS par les précurseurs de la pérovskite. En effet, la fabrication du film de pérovskite sur le polymère conducteur est réalisée en déposant une goutte de solution de précurseurs sur le substrat, et la cristallisation en structure pérovskite se fait durant le spin-coating de la solution sur le PEDOT:PSS, terminée par le recuit thermique, comme présenté au début du manuscrit (Figure 1.23). Ainsi, le polymère est en premier lieu en contact avec les précurseurs avant que la pérovskite ne se forme. Ces précurseurs (ou certains d'entre eux) pourraient donc être responsables du phénomène de dopage. Pour confirmer cette hypothèse, la conductivité du PEDOT:PSS a été examinée en fonction du traitement par chacun des précurseurs pérovskites pris séparément.

Dans le but de comparer de façon égale l'effet de chaque précurseur, une méthode légèrement différente a été utilisée pour le traitement du matériau PEDOT:PSS. En effet, le spin-coating des solutions de précurseurs individuels avec des quantités dans le solvant de DMF comparables à celles en jeu dans les solutions de pérovskites ne permet pas de reproduire les conditions de la bicouche PEDOT:PSS/pérovskite, les solutions étant plus diluées, résultant en des films déposés plus minces et donc des effets moins prononcés comparé aux couches pérovskites fabriquées précédemment. Ainsi, nous avons choisi de préparer des solutions de FABr, $PbBr_2$, PEABr, MAI et PbI_2 avec des concentrations molaires dans le solvant de la solution similaires (0,29 mol.L^{-1} dans le DMF), et de plonger ensuite les films de PEDOT:PSS dans ces solutions de précurseurs pendant 5 minutes. Un séchage pendant $\simeq$ 2 minutes à température ambiante en BAG puis un recuit sur plaque chauffante de 2 minutes à 100°C termine la préparation des échantillons. Ces bains de précurseurs permettent la détermination comparable de leur capacité à améliorer la conductivité du polymère. Les résultats de la Figure 4.11 montrent que les précurseurs à base de plomb n'améliorent pas la conductivité du film, probablement à cause de la faible probabilité de dissociation du $PbBr_2$ et PbI_2 dans le DMF. Au contraire, les précurseurs FABr et PEABr ont un effet significatif sur les propriétés électriques du film de PEDOT:PSS, avec des niveaux de conductivité de 17 S.cm^{-1} équivalents à ceux des films de PEDOT:PSS traités par la pérovskite quasi-2D. De plus, le MAI provoque une augmentation de conductivité, mais à un niveau inférieur comparé aux espèces bromées mentionnées précédemment, avec une valeur autour de 3 S.cm^{-1}.

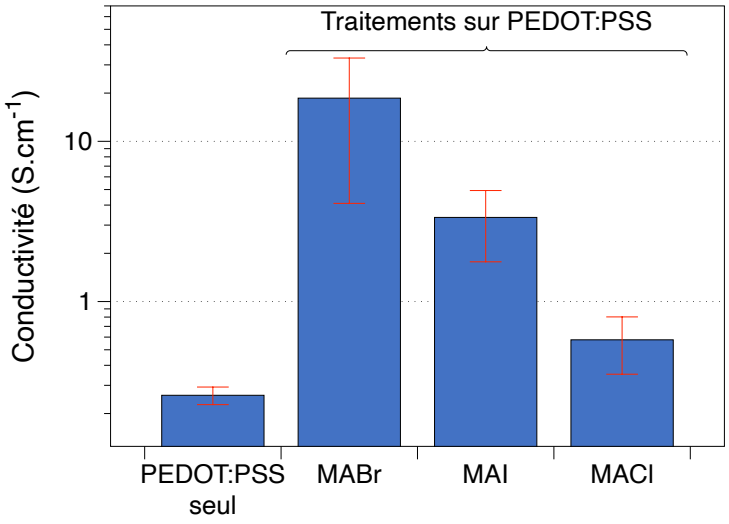


Figure 4.12 – Effet de la nature de l'anion sur l'augmentation de conductivité de films de PEDOT:PSS par les précurseurs de méthylammonium halogénés

Pour élucider la raison de cette différence, une expérience similaire a été réalisée en utilisant MABr et MACl comme espèces dopantes, et les valeurs de conductivité résultantes sont comparées avec celle du MAI (Figure 4.12). La conductivité du PEDOT:PSS exposé au MABr se révèle être comparable aux autres précurseurs bromés. L'effet de MABr étant plus important que celui du MAI, il est déduit que les précurseurs iodés sont probablement moins efficaces pour doper le PEDOT:PSS. De plus, le MACl est encore moins efficace pour augmenter la conductivité du PEDOT:PSS, avec une valeur de 0,6 S.cm^{-1} qui représente seulement une amélioration d'un facteur 3 comparé au PEDOT:PSS seul. Cela pourrait provenir en partie de la plus faible solubilité de MACl dans le DMF comparé aux autres précurseurs de méthylammonium halogénés, fournissant ainsi moins d'espèces pour doper le PEDOT:PSS.

Cette variation de force de dopage en fonction de la nature de l'anion halogénure est probablement liée à une combinaison de facteurs, notamment la taille des anions, qui pourrait empêcher les larges anions iodés de pénétrer dans la couche de PEDOT:PSS, et leur acidité respective, l'acide iodhydrique ayant une constante d'acidité plus grande que l'acide bromhydrique, elle-même plus grande que l'acide chlorhydrique. Cependant, les résultats présentés ici sont en contradiction avec une étude précédente investiguant l'effet de différents anions sur l'augmentation de conductivité de films de PEDOT:PSS par des traitements avec des sels variés, dans laquelle Xia *et al.* ont déclaré que l'effet de l'anion est lié à la constante de dissociation de l'acide correspondant, avec un effet plus marqué des espèces iodées comparées aux bromées[263]. Cette discordance n'est pas clairement élucidée à ce jour et nécessiterait des recherches supplémentaires.

4.3.3.3 Exposition à des vapeurs d'acide

Des traitement acides ont par ailleurs été réalisés en exposant les films de PEDOT:PSS à des vapeurs d'acide bromhydrique (HBr) et d'acide chlorhydrique (HCl) dans une atmosphère saturée, pour confirmer l'effet des ions halogènes. Pour cela, une boîte de Petri remplie de 2-3 mL de solution d'acide HBr (Sigma-Aldrich, 48 % massique dans l'eau) ou HCl (Sigma-Aldrich, > 37 % dans l'eau) est placée dans une enceinte confinée pour en saturer l'atmosphère, ces acides étant très volatiles. Les échantillons sont alors positionnés près des boîtes de Petri dans l'enceinte confinée, pour différentes durées, et sont

263. Yijie Xia et al. *Organic Electronics*. P. 1129-1135, 2010.

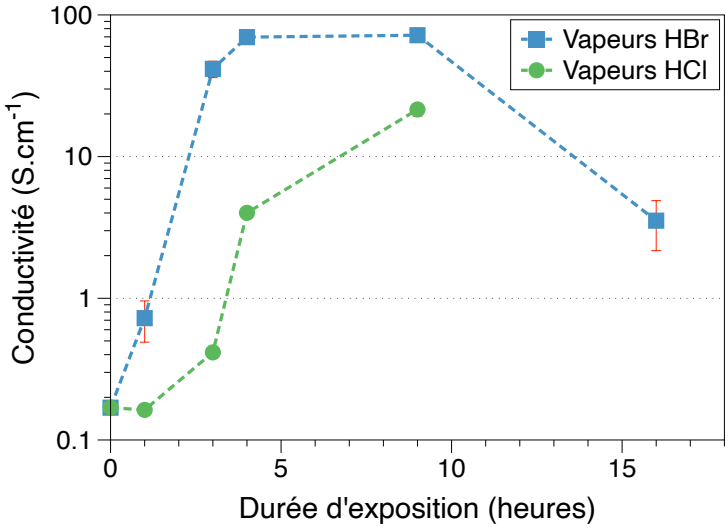


Figure 4.13 – Evolution de la conductivité de films minces (50 nm) de PEDOT:PSS en fonction de la durée d'exposition à une atmosphère saturée de vapeurs d'acide HBr et HCl

finalement recuits à 100°C pendant 2 minutes. L'effet du temps d'exposition sur la conductivité du PEDOT:PSS a été contrôlé et est affiché sur la Figure 4.13. Là encore, une augmentation de la conductivité du PEDOT:PSS a été observée avec ces traitements. L'intensité du dopage dépend de la durée d'exposition du film PEDOT:PSS aux vapeurs d'acide. Par exemple, après 3 h de traitement aux vapeurs, la conductivité du polymère est améliorée de 0,2 S.cm^{-1} à 0,4 S.cm^{-1} avec HCl et 41,6 S.cm^{-1} avec HBr. Bien que la pression de vapeur de HBr soit plus faible que celle de HCl (2,5.10^3 Pa contre 4,7.10^3 Pa à 25°C en solution aqueuse[264]), l'augmentation de conductivité est plus importante avec les espèces bromées, impliquant que leur force de dopage est plus grande que celle des espèces chlorées. Cela est cohérent avec les résultats présentés sur la Figure 4.12 concernant les précurseurs de méthylammonium.

Par conséquent, toutes ces observations fournissent des preuves significatives d'un dopage induisant une augmentation de la conductivité du PEDOT:PSS produit par le contact avec les matériaux pérovskites résultant en une diffusion d'espèces halogénures dans le polymère conducteur. Ce dopage semble d'ailleurs plus efficace avec les précurseurs bromés. Notamment, la conductivité du PEDOT:PSS atteint une valeur remarquable de 70 S.cm^{-1} après 4 h d'exposition aux vapeurs de HBr, représentant une augmentation d'un facteur 350 de la conductivité comparé au matériau avant traitement. Ce niveau de conductivité est dans la gamme des valeurs obtenues avec d'autres méthodes de dopage du PEDOT:PSS[261,262,265], ouvrant de nouvelles perspectives pour le développement de couches de transport de charges de haute conductivité.

264. T E Daubert et al. *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals : data compilation*. English. Washington, DC, 1990. doi : 10.5860/choice.27-3319.

261. Jianyong Ouyang et al. *Polymer*. P. 8443-8450, 2004.

262. J. Y. Kim et al. *Synthetic Metals*. P. 311-316, 2002.

265. Lin Zhang et al. *Advanced Electronic Materials*. P. 29-33, 2020.

4.4 Estimation de la profondeur de diffusion

Ensuite, la profondeur de diffusion des espèces provenant de la pérovskite dans le PEDOT:PSS a été estimée. Pour cela, des analyses élémentaires en profondeur de films de PEDOT:PSS de différentes épaisseurs on été réalisées, en utilisant un équipement de spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS, de l'anglais *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*). Ce travail a été réalisé en collaboration avec la PlateForme de NanoCaractérisation (PFNC) du CEA, à Grenoble. Les détails de la technique sont donnés dans la section 2.2. Nous avons pour cela préparé des échantillons sur verre comprenant des couches de PEDOT:PSS d'épaisseurs variées, recouvertes de couches de pérovskite quasi-2D de 80 nm. Les profils de profondeur ont été réalisés par pulvérisation d'ions césium, et le faisceau d'analyse est composé d'ions Bi_3^+. Les ions secondaires suivis comme marqueurs de la pérovskite sont les bromures Br^- et Br_2^- pour la pérovskite, et les anions sulfure S^- et silicium Si^- pour le PEDOT:PSS et le substrat de verre, respectivement. Notons que, la vitesse d'abrasion étant différente en fonction de la couche sondée, celle-ci a été calibrée en mesurant le temps nécessaire à l'abrasion d'une épaisseur connue de PEDOT:PSS et appliquée aux autres couches en utilisant une vitesse de pulvérisation constante. Par conséquent, l'épaisseur de pérovskite est sous-estimée tandis que l'épaisseur de PEDOT:PSS est correcte, permettant d'évaluer la profondeur de diffusion dans ce matériau.

La Figure 4.14 présente les profils de profondeur obtenus par ToF-SIMS sur des bicouches PEDOT:PSS/pérovskite quasi-2D avec trois épaisseurs de polymère, 50, 135 et 4000 nm. Les changements d'ordre de grandeur des intensités des ions caractéristiques permettent d'estimer les limites entre chaque couche, mises en lumière par les couleurs d'arrière plan. Les profils à 50 et 135 nm suggèrent la présence des ions bromures Br^- et Br_2^- non seulement dans la pérovskite quasi-2D mais aussi dans le film de PEDOT:PSS, sur toute son épaisseur. Notons que malgré la chute des signaux de Br^-, Br_2^- et S^- à l'interface avec la couche de verre, toutes les espèces sont tout de même détectées dans le verre. Cela résulte d'un artefact de mesure provenant du processus de pulvérisation. Avec la pulvérisation au césium, le taux d'abrasion du verre est significativement plus faible comparé aux couches organiques. Ainsi, les signaux semblent pénétrer plus profondément qu'en réalité. Sur le profil à 4 μm, un niveau constant d'ions bromés Br^- et Br_2^- est observé jusqu'à approximativement 150 nm, suivi par une lente décroissance. Il est ainsi estimé que la profondeur de pénétration des dopants est de l'ordre de 150 nm. Une telle profondeur de diffusion est plus importante que l'épaisseur des couches de PEDOT:PSS dans la majorité des applications optoélectroniques[266-268]. Ce résultat confirme la déviation de la linéarité dans les résultats de conductivité présentés à la Figure 4.9 (b).

266. Chunhua Wang et al. *Journal of Physics D : Applied Physics*. P. 25110, 2017.
267. Bettina Friedel et al. *Macromolecules*. P. 6741-6747, 2009.
268. Youngkyoo Kim et al. *Organic Electronics*. P. 205-209, 2009.

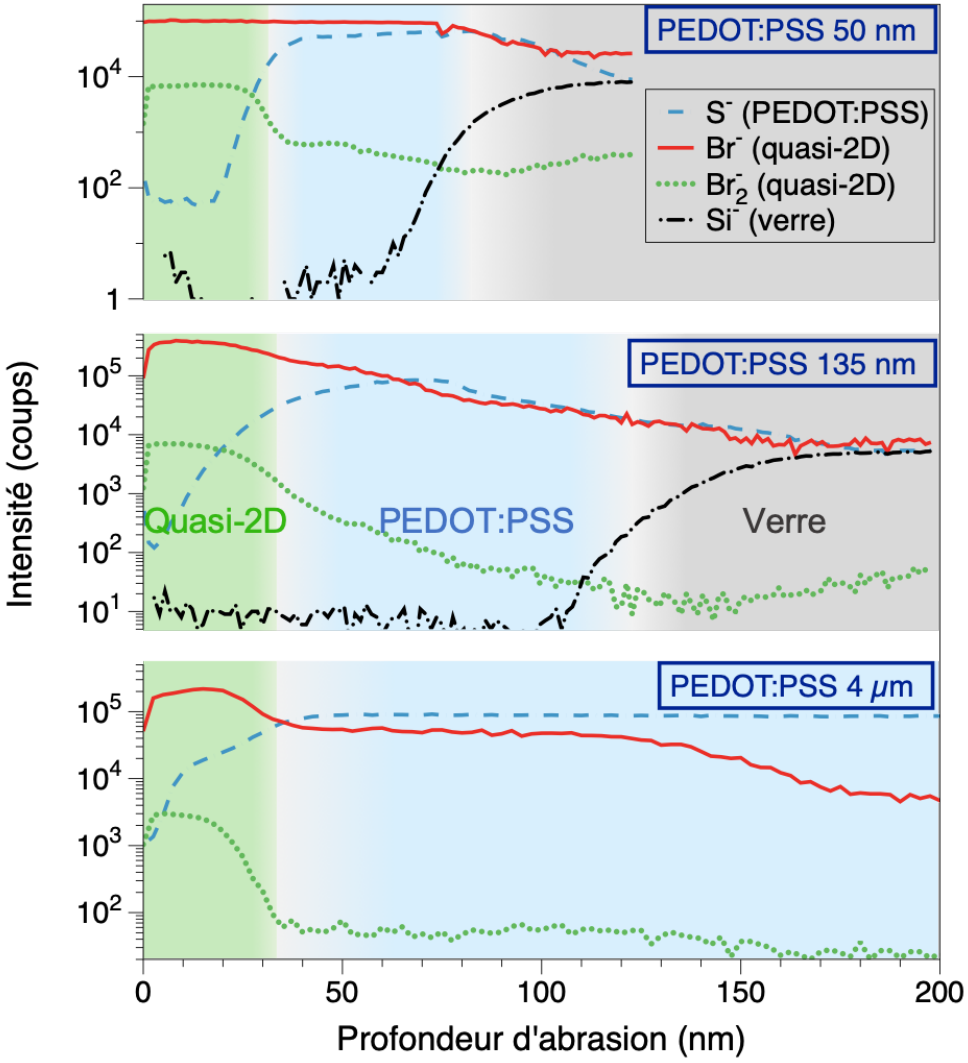


Figure 4.14 – Profils de compositions en profondeur, mesurés par ToF-SIMS, de bicouches PEDOT:PSS/quasi-2D avec différentes épaisseurs de polymère. Les fonds colorés (vert, bleu et gris pour la pérovskite quasi-2D, le PEDOT:PSS et le verre, respectivement) ne délimitent pas exactement l'interface entre les matériaux mais sont une approximation pour mieux comprendre les profils. La diffusion d'espèces dans le PEDOT:PSS est observée en suivant les ions Br^- et Br_2^-. Il faut noter que pour la couche de PEDOT:PSS de 50 nm, le signal de Br^- est saturé dans la couche de quasi-2D (absence d'atténuation sur ce profil)

4.5 Implications sur les dispositifs

4.5.1 LEDs pérovskites

Bien qu'il puisse être intéressant de doper le PEDOT:PSS pour certaines applications, ceci n'est pas forcément souhaité pour des couches de transport de trous, le PEDOT:PSS ayant généralement une conductivité suffisante pour cette utilisation. Au contraire, une conductivité latérale trop élevée peut entraîner des courants de fuite importants, ou induire des erreurs de calcul sur les performances réelles des dispositifs, comme cela a déjà été observé sur des PeLEDs plus haut (Figure 4.2 et 4.3). Sur ces dispositifs, le PEDOT:PSS dopé agit dans les zones sans ITO comme une électrode, plus seulement comme une couche d'injection de trous. Il est alors suspecté que les courants de fuite parasites circulent à travers le PEDOT:PSS jusqu'à la couche de pérovskite dans ces régions hors du motif des électrodes. Pour confirmer cette hypothèse, des PeLEDs ont été fabriquées en ajoutant une couche mince (1 nm) interfaciale d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 déposée par la méthode de dépôt de couches minces atomiques, ou ALD (pour *Atomic Layer Deposition* en anglais) entre le PEDOT:PSS et la couche de pérovskite, produisant l'empilement ITO/PEDOT:PSS/Al_2O_3/quasi-2D/TPBi/LiF/Al. Le dépôt d'alumine, réalisé au CEA-Leti de Grenoble sur un équipement de "fast ALD" Encapsulix Infinity 200 à partir d'eau et de triméthylaluminium à 90°C, permet la formation de couches ultrafines (de l'ordre du nm), homogènes et parfaitement conformes. Cet oxyde est supposé empêcher le dopage du PEDOT:PSS en agissant comme une barrière à la diffusion des précurseurs dans le polymère conducteur. L'utilisation de couches d'Al_2O_3 déposées par ALD a déjà montré son efficacité comme couches barrières pour empêcher la diffusion d'espèces ou charges dans les dispositifs photoniques[269,270].

L'ajout de cette couche permet de supprimer efficacement le phénomène d'émission de lumière en dehors de la zone délimitée par le motif des électrodes, comme illustré sur la Figure 4.15 (a). Ensuite, les courants de fuite sont significativement réduits de 2 ordres de grandeur grâce à l'oxyde (Figure 4.15 (b)). Ce phénomène a été observé sur des dispositifs fabriqués dans le même lot d'expériences et se trouve être reproductible en mesurant plusieurs dispositifs. De plus, les profils de profondeur ToF-SIMS corroborent la suppression de diffusion à l'interface de la bicouche PEDOT:PSS/quasi-2D avec l'addition de cette couche interfaciale (Figure 4.15 (c)). Cette expérience confirme le phénomène de dopage à l'interface entre les matériaux pérovskite et PEDOT:PSS. Il faut noter que cette couche d'oxyde réduit l'efficacité d'émission de lumière, la luminance étant réduite et la tension de fonctionnement augmentée à cause de la nature électriquement isolante du matériau, comme l'attestent les données du Tableau 4.2. Cette couche est plutôt utilisée ici comme une preuve de concept et ne représente *a priori* pas une structure prometteuse pour la fabrication de PeLEDs efficaces. Il est nécessaire pour cela de sélectionner des couches interfaciales moins isolantes pour obtenir des dispositifs plus efficaces. Ce point sera discuté dans le chapitre suivant.

4.5.2 Cellules solaires pérovskites

Les implications de ce phénomène de dopage peuvent être étendues aux applications de cellules solaires, dans lesquelles la conductivité élevée du PEDOT:PSS dopé joue probablement un rôle dans la surestimation des photocourants mesurés. Ainsi, des cellules solaires pérovskite ont été fabriquées avec la structure ITO/PEDOT:PSS/MAPI/PCBM/Ca/Al. Le dopage a ici une influence importante sur l'évaluation des courants photogénérés, en particulier si l'on ne prend pas la précaution d'utiliser un masque de mesure lors des mesures sous illumination. Ce masque de mesure, placé devant le dispositif, consiste généralement en une plaque contenant une seule ouverture, d'une taille inférieure ou égale à

269. Jinbao Zhang et al. *ChemSusChem.* P. 3810-3817, 2017.
270. Sang Hyun Yoon et al. *ACS Photonics.* P. 743-748, 2019.

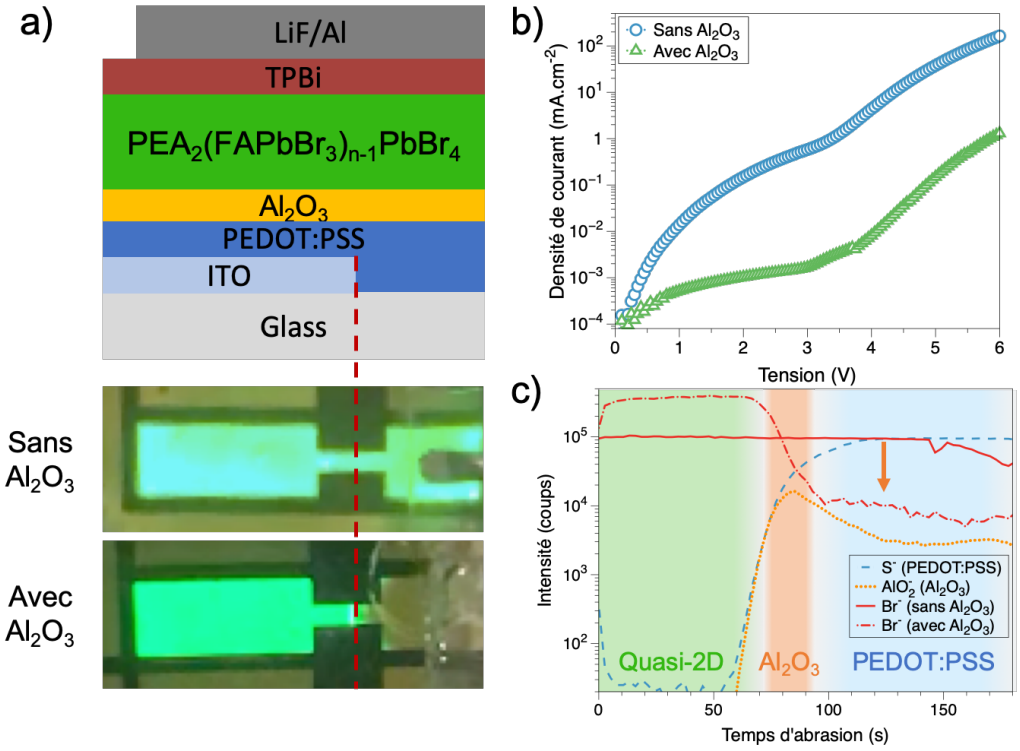


Figure 4.15 – Effets de l'ajout d'une couche fine (1 nm) d'alumine à l'interface entre le PEDOT:PSS et la pérovskite quasi-2D dans une PeLED : a) Structure du dispositif indiquant l'ajout d'Al_2O_3, et photos de PeLEDs en fonctionnement avec et sans cette couche ; b) caractéristique courant-tension d'une PeLED avec et sans alumine ; c) Analyse élémentaire par ToF-SIMS en profondeur autour de l'interface entre l'HTL et la couche active, mettant en lumière l'effet d'ajout de la couche d'alumine sur la diffusion des espèces dans le PEDOT:PSS

TABLEAU 4.2 – Récapitulatif des paramètres et efficacités de PeLEDs avec et sans l'ajout d'une fine couche d'Al_2O_3. La luminance du dispositif sans la couche interfaciale a été recalculée pour prendre en compte la zone d'émission plus grande comme illustré sur la Figure 4.15 (a). La tension V_{seuil} est définie comme la tension correspondant à une luminance de 1 cd.m^{-2}

Empilement	V_{seuil} (V)	Luminance max. (cd.m^{-2}) (tension correspondante)	Efficacité en courant (cd.A^{-1})	Efficacité en puissance (lm.W^{-1})
Sans Al_2O_3	3,50	19 590 (6 V)	7,93 ± 0,75	4,31 ± 0,44
Avec Al_2O_3	4,85	945 (8 V)	5,96 ± 2,98	3,10 ± 1,75

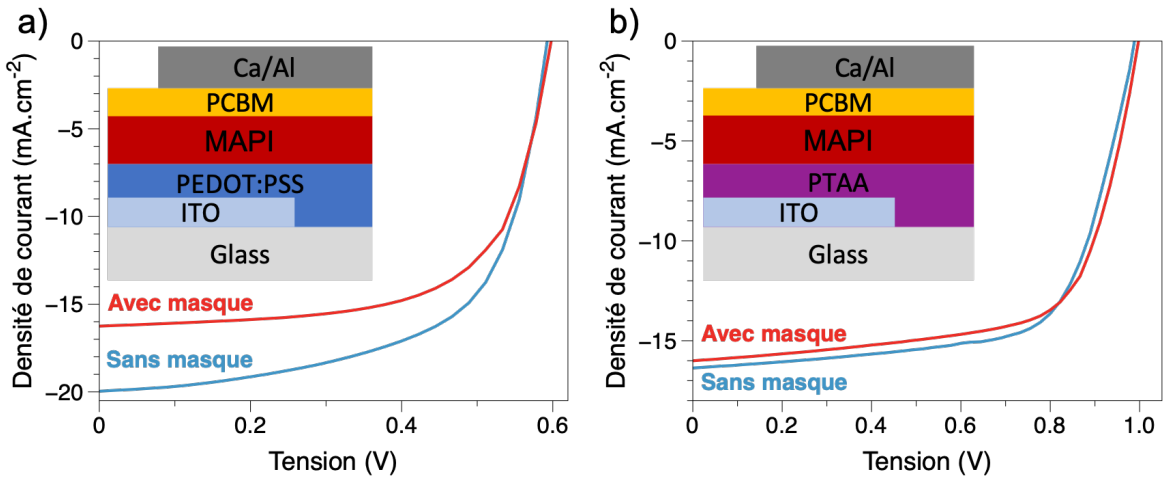


Figure 4.16 – Courbes IV typiques de cellules solaires à base de MAPI mesurées sous illumination AM1.5 avec et sans utilisation de masque de mesure, utilisant (a) le PEDOT:PSS et (b) le PTAA comme couche d'extraction des trous. La structure des dispositifs est indiquée dans le coin supérieur gauche des graphes

la surface active du dispositif. Cela permet d'occulter les cellules adjacentes et n'irradier que la cellule active, dans le but de collecter seulement les charges générées par la surface active et d'éviter la mesure de celles provenant des bords du dispositif. Ici, la taille de l'ouverture dans le masque de mesure est de 8,5 mm^2 centrée sur la surface active de la cellule solaire de 10,5 mm^2. Les caractéristiques courant-tension à la lumière et dans le noir des cellules solaires pérovskite sont mesurées en BAG, à l'aide d'une source de tension (Keithley 4200, vitesse de balayage de 0,15 V.s^{-1} dans les deux sens de balayage). Les caractéristiques à la lumière sont mesurées dans les conditions AM 1.5G simulées par une lampe HMI, calibrée à 100 mW.cm^{-2} en utilisant un radiomètre (IL 1400 BL).

Le courant de court-circuit (J_{SC}) des cellules solaires pérovskite fabriquées est estimé en moyenne à 16,0 ± 0,3 mA.cm^{-2} avec le masque de mesure, comparé à 19,3 ± 0,6 mA.cm^{-2} sur les mêmes dispositifs sans masque (Figure 4.16 (a)). Cette estimation erronée du courant impacte l'estimation de l'efficacité de conversion (ou PCE pour *Power Conversion Efficiency*) de 6,1 ± 0,5 % à 6,8 ± 0,6 % avec et sans masque de mesure, respectivement. Notons que ces valeurs sont inférieures à l'état de l'art sur ce type d'architecture car la cristallisation du MAPI n'a pas été totalement optimisée. Néanmoins, une comparaison relative peut être effectuée sur ces dispositifs. La valeur de J_{SC} bien plus grande sans le masque de mesure suggère que toutes les charges électriques générées dans la zone illuminée sont transportées aux électrodes et enregistrées à tort comme du photocourant généré dans la seule surface active du dispositif. Le masque de mesure empêche la génération de charges en dehors du motif des électrodes, sur les bords des surfaces actives. En fonction de l'architecture du dispositif, cela peut en effet impliquer des photocourants surestimés. Ces résultats confirment à nouveau les capacités extraordinaires de conduction de l'interface PEDOT:PSS/MAPI. Étant donné que les autres paramètres, tels que la tension en circuit ouvert (V_{OC} pour *Open-Circuit Voltage*) et le facteur de forme (FF) - dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 4.3 - ne sont pas significativement modifiés avec l'utilisation du masque, on peut conclure que la chute d'efficacité enregistrée provient exclusivement de la baisse de J_{SC}. Il est généralement connu dans le domaine des cellules solaires organiques et pérovskites qu'il faut faire attention à ne pas utiliser des couches de transport avec des conductivités trop importantes au risque de collecter les charges générées en dehors de la surface active. Ces résultats donnent un éclairage sur la prudence nécessaire pour la mesure précise de dispositifs photoniques utilisant la bicouche PEDOT:PSS/pérovskite.

TABLEAU 4.3 – Récapitulatif des paramètres des cellules solaires pérovskites en fonction de la couche d'extraction de trous (PEDOT:PSS ou PTAA), montrant l'effet de l'utilisation du masque de mesure pendant les mesures sous illumination sur les performances

HTL	Masque de mesure	J_{SC} (mA.cm^{-2})	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
PEDOT:PSS	Sans masque	19,3 ± 0,6	0,58 ± 0,02	0,61 ± 0,02	6,8 ± 0,6
	Avec masque	16,0 ± 0,3	0,58 ± 0,03	0,65 ± 0,02	6,1 ± 0,5
PTAA	Sans masque	15,6 ± 1,1	0,96 ± 0,02	0,66 ± 0,02	10,0 ± 1,1
	Avec masque	15,9 ± 1,2	0,97 ± 0,02	0,67 ± 0,03	10,3 ± 1,2

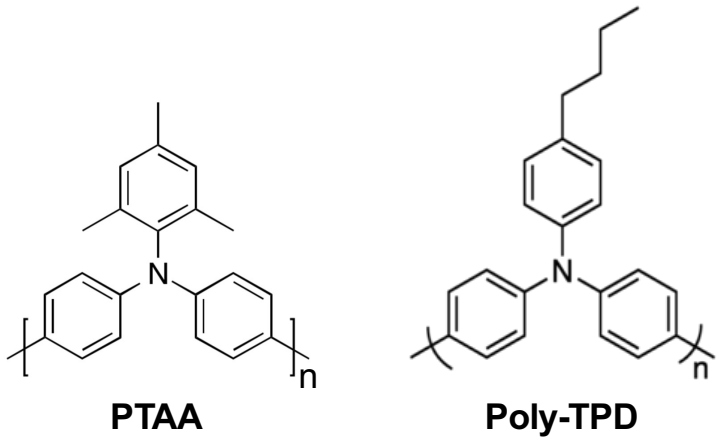


Figure 4.17 – Structures chimiques des polymères semi-conducteurs PTAA et poly-TPD

4.6 Extension à d'autres polymères semi-conducteurs

Le PEDOT:PSS n'étant pas le seul semi-conducteur polymère utilisé comme couche de transport de trous dans la recherche sur les dispositifs photoniques à base de pérovskites, d'autres matériaux ont ensuite été examinés. Nous avons pour cela sélectionné deux polymères semi-conducteurs couramment utilisés dans les dispositifs photoniques à base de pérovskite, le poly(triarylamine) (PTAA) et le poly(4-butyltriphenylamine) (poly-TPD)[206,271] (Figure 4.17). Néanmoins, ces matériaux ayant des conductivités très faibles et inférieures à celles des matériaux pérovskites étudiés ici, la géométrie de la méthode de mesure n'est pas adaptée et il est difficile d'estimer la variation de conductivité de ces polymères en contact avec une couche pérovskite. En effet, contrairement au PEDOT:PSS dont la conductivité est bien plus élevée que celle de la pérovskite, ici il n'est pas garanti que lors des mesures de conductivité le transport de charges se fasse essentiellement à travers la couche de transport de trous, et il est donc compliqué de savoir quel matériau participe à la conduction des charges et sur quelle épaisseur. En revanche, il est possible de réaliser des tests d'exposition de ces films à des vapeurs d'acide, par exemple HBr, de la même manière que pour le PEDOT:PSS. Ainsi, les valeurs de conductivité obtenues sont assurées de correspondre exclusivement aux polymères semi-conducteurs.

206. Zhiqiang Guan et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. P. 9440-9447, 2020.
271. Zeinab Safari et al. *Nanomaterials* , 2019.

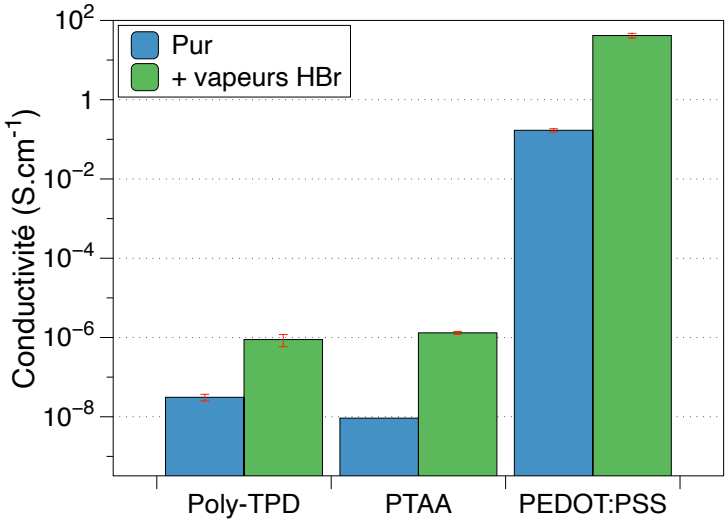


Figure 4.18 – Augmentation de conductivité de matériaux polymères de transport de charges variés (poly-TPD et PTAA, comparés avec PEDOT:PSS), lors d'une exposition à des vapeurs de HBr. Les temps d'exposition sont de 3 h pour PTAA et PEDOT:PSS et 7 h pour poly-TPD, soulignant la cinétique de dopage par HBr plus lente avec ce dernier matériau pour obtenir une augmentation de conductivité similaire

L'exposition du poly-TPD et du PTAA à des vapeurs d'HBr a produit une augmentation de conductivité d'un facteur 30 et 140, respectivement, avec des valeurs allant de 3.10^{-8} et 9.10^{-9} S.cm^{-1} à 9.10^{-7} et 1.10^{-6} S.cm^{-1} après traitement, respectivement (Figure 4.18). Notons que si le PTAA a été exposé aux vapeurs pendant 3 h, le poly-TPD a lui subi une exposition de 7 h, indiquant des cinétiques de dopage différentes entre ces deux matériaux. En effet une exposition du poly-TPD pendant 3 h implique une augmentation de conductivité très légère, nécessitant d'appliquer une durée d'exposition plus élevée pour observer un effet significatif. Il est également important de noter la très faible conductivité de ces deux polymères restant de l'ordre de 10^{-6} S.cm^{-1} même après dopage, bien inférieures à celle du PEDOT:PSS avant dopage. Ces faibles conductivités ne donnent lieu à aucun comportement anormal des dispositifs : pas d'émission parasite dans la zone extérieure au motif de l'ITO n'est observé sur les PeLEDs à base de poly-TPD ; de même, sur les cellules solaires à base de PTAA, aucun changement des valeurs de photocourant n'est observé (Figure 4.16 et Tableau 4.3), avec des valeurs de J_{SC} de 15,9 ± 1,2 et 15,6 ± 1,1 mA.cm^{-2} avec et sans masque de mesure, respectivement. La collection des charges depuis les zones du dispositif hors du motif des électrodes ne peut pas se produire, puisque l'interface PTAA/MAPI présente une faible conduction latérale, même lorsque le masque de mesure n'est pas appliqué. Ainsi, le PCE résultant reste inchangé, avec une variation de l'ordre de l'erreur de mesure, et atteint 10,3 ± 1,2 % et 10,0 ± 1,1 % avec et sans masque de mesure respectivement. De plus, les cellules solaires avec PTAA comme HTL affichent des courants de fuite dans le noir plus faibles, comparé à ceux avec PEDOT:PSS comme HTL (Figure 4.19).

Il est par ailleurs possible de confirmer un effet de dopage sur ces semi-conducteurs en mesurant les niveaux énergétiques de ces matériaux. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de spectrométrie photoélectronique UV (UPS). Cette méthode permet de sonder les niveaux d'énergie occupés de la couche de valence d'un matériau. Des mesures UPS sur le PEDOT:PSS et le poly-TPD avant et après exposition à des vapeurs de HBr ont ainsi été réalisées. La Figure 4.20 indique une variation des densités d'états après traitement aux vapeurs. Dans la région du bord de la bande de valence (HOMO), tandis que l'on ne distingue qu'une très faible variation de la densité d'états du PEDOT:PSS après le traitement aux vapeurs, la densité d'états du poly-TPD est fortement modifiée. Du côté de la coupure des électrons secondaires (SECO), l'énergie de liaison de la coupure est modifiée pour

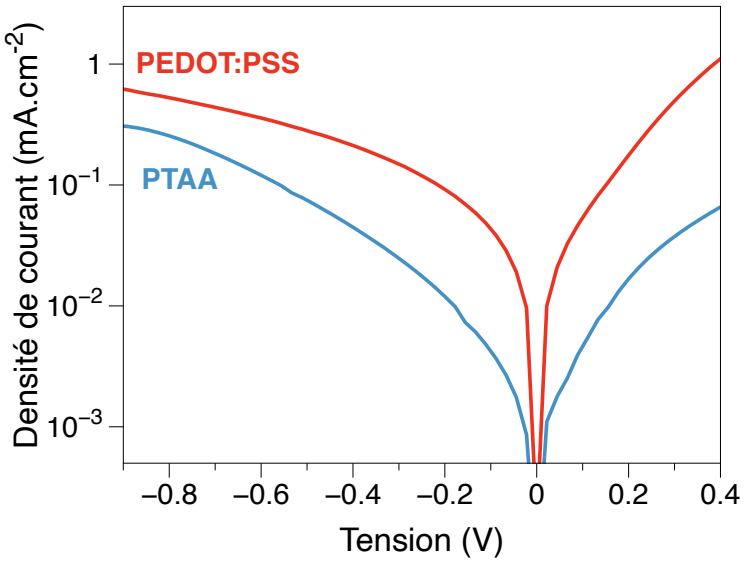


Figure 4.19 – Valeurs de courant dans le noir de cellules solaires pérovskite avec PEDOT:PSS et PTAA comme couches d'extraction de charges

les deux polymères, mais avec un comportement curieux pour le poly-TPD exposé aux vapeurs : la coupure n'est pas nette et deux pentes différentes peuvent être dégagées. Il faut noter que pour les mesures sur poly-TPD, les couches minces ont été déposées sur des substrats d'ITO, ce polymère étant trop peu conducteur pour obtenir un signal exploitable sans cela. Or l'ITO est relativement sensible aux vapeurs d'acide, et l'exposition entraîne une dégradation de la couche d'ITO sous-jacente, ce qui pourrait expliquer ce comportement inhabituel. De plus, cette dégradation peut empêcher l'ITO d'éliminer les charges générées à la surface du matériau, et ainsi créer une accumulation de charges sur le poly-TPD lors de la mesure. Ce phénomène peut justifier le comportement curieux de l'échantillon de poly-TPD exposé aux vapeurs, présentant des états d'énergie à une énergie de liaison négative, ce qui n'est normalement pas observable sur des semi-conducteurs.

Les valeurs de potentiel d'ionisation déduites de ces mesures sont, avant et après exposition aux vapeurs, de 4,87 et 4,75 eV pour le PEDOT:PSS, et de 5,16 et 5,16 eV pour le poly-TPD, respectivement. La valeur de SECO utilisée pour le poly-TPD après exposition est celle avec la pente la plus abrupte, mais en utilisant la pente la moins abrupte on obtient une valeur de 4,64 eV après exposition. Ainsi, il semble que bien que le travail de sortie du PEDOT:PSS soit légèrement modifié, aucun signe de dopage n'est distingué ici. Cela peut provenir du caractère déjà dopé du PEDOT:PSS, pour lequel un dopage supplémentaire ne modifiera pas fondamentalement ses niveaux énergétiques. En revanche, sur le poly-TPD bien qu'il soit difficile de conclure quant à la variation du potentiel d'ionisation, un effet clair du côté du niveau HOMO est observé, indiquant une densité d'états se rapprochant du niveau de Fermi, ce qui peut être associé à un dopage. Des mesures supplémentaires seraient nécessaires, notamment en utilisant un métal plus résistant aux vapeurs d'acides que l'ITO, comme l'or par exemple.

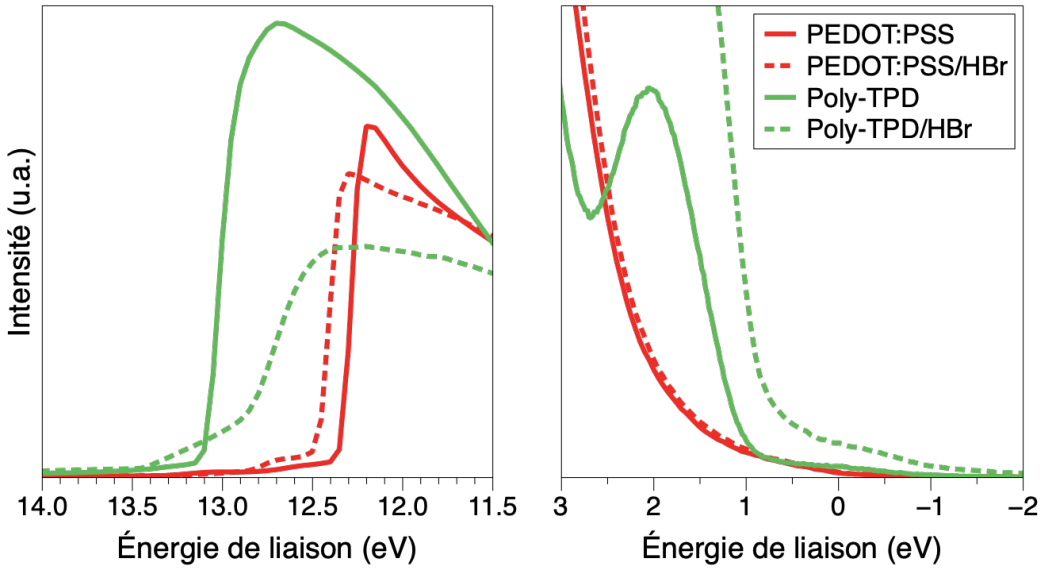


Figure 4.20 – Spectres UPS indiquant la structure électronique du PEDOT:PSS et du poly-TPD (sur un substrat d'ITO) avant et après exposition à des vapeurs de HBr pour une durée de 3 h, avec un zoom sur la région SECO (gauche) et la région du bord de bande de valence, ou HOMO (droite)

4.7 Généralisation à divers grades de PEDOT:PSS

Comme indiqué au début du chapitre, cette étude a été réalisée entièrement en utilisant le grade "PH" du PEDOT:PSS, acheté auprès de la société Heraeus. Ce grade de PEDOT:PSS avec une conductivité modérée est largement utilisé dans les dispositifs de cellules solaires et LEDs[242,263]. Néanmoins, le même comportement de dopage peut être démontré sur différents grades de PEDOT:PSS. Plusieurs types de PEDOT:PSS sont proposés par les fabricants, présentant des propriétés légèrement différentes, en particulier des niveaux de conductivité variables dus notamment à des ratios entre le PEDOT et le PSS variés. Dans le Tableau 4.4 sont présentées certaines propriétés des 3 grades de PEDOT:PSS testés : le VPAI 4083, le PH et le PH 1000. Pour le dépôt de ces trois matériaux, tous fournis par la société Heraeus, la même procédure de dépôt que celle précédemment décrite pour le PEDOT:PSS a été utilisée. Notons que le PH 1000 est légèrement plus visqueux que les autres et qu'il est donc préférable de déposer un volume de solution légèrement plus important sur le substrat. Cette différence de viscosité implique d'ailleurs une différence d'épaisseur : l'épaisseur des couches de PEDOT:PSS, mesurées avec un profilomètre mécanique, sont de (52,7 ± 5,2) nm, (47,4, ± 7,5) nm et (78,3 ± 6,1) nm pour le PEDOT:PSS PH, VPAI 4083 et PH 1000 respectivement.

242. Hui Shi et al. *Advanced Electronic Materials*. P. 1-16, 2015.
263. Yijie Xia et al. *Organic Electronics*. P. 1129-1135, 2010.

TABLEAU 4.4 – Propriétés physico-chimiques des différents PEDOT:PSS utilisés dans cette étude. Les mesures de conductivité ont été réalisées suivant la méthode de mesure détaillée plus haut

Grade	VPAI 4083	PH	PH 1000
Ratio PEDOT:PSS	1:6	1:2,5	1:2,5
pH	1,2-2,2	1,5-2,5	1,5-2,5
Conductivité électrique ($S.cm^{-1}$) (données fabricant)	2.10^{-4} - 2.10^{-3}	10 - 100	1 000*
Conductivité électrique ($S.cm^{-1}$) (mesurées)	(1,55 ± 0,30). 10^{-3}	(2,35 ± 0,36).10^{-1}	31,70 ± 7,25

* Avec ajout de 5 % en volume de DMSO

Nous pouvons remarquer que les valeurs de conductivités mesurées ici pour le PEDOT:PSS PH et le PH 1000 sont globalement inférieures à celles fournies par le fabricant (bien que comparable à la littérature[237]), mais la variation de ces valeurs en fonction du grade varie de la même manière. La conductivité mesurée est ainsi de (2,35 ± 0,36).10^{-1} $S.cm^{-1}$ pour le PH et $31,70 \pm 7,25$ $S.cm^{-1}$ pour le PH 1000. La différence de valeur pour le PH 1000 avec les données du fabricant est d'autant plus normale que cette dernière est indiquée dans le cas de l'ajout d'additif (DMSO), non utilisé ici, pour obtenir une valeur de 1 000 $S.cm^{-1}$. De même, alors que le fournisseur des substrats de verre/ITO indique une valeur de résistance de surface de l'ITO de 15 Ω/□ et donc une conductivité proche de 4 500 $S.cm^{-1}$, nous avons mesuré avec la méthode utilisée ici une conductivité de 419,1 ± 23,1 $S.cm^{-1}$. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les fabricants réalisent majoritairement les mesures de conductivité avec la méthode des 4 pointes, méthode la plus précise car réduisant les résistances de contact à l'interface électrode/semi-conducteur. Or au laboratoire la méthode des 4 pointes disponible n'est pas adaptée pour les mesures de films minces semi-conducteurs de faible conductivité, les pointes ayant tendance à transpercer les films, rendant impossible la mesure. Néanmoins il est toujours valable de comparer de manière relative les valeurs obtenues via cette méthode en fonction des matériaux et des conditions appliquées. La valeur de conductivité du VPAI 4083 mesurée de (1,55 ± 0,30).10^{-3} $S.cm^{-1}$ est quant à elle dans la gamme de valeurs fournie par le fabricant, et cohérente avec les valeurs de la littérature obtenues avec des méthodes de mesure similaires[272].

La Figure 4.21 révèle l'évolution de conductivité du PEDOT:PSS après l'ajout d'une couche de pérovskite quasi-2D, en fonction de son grade. La conductivité est améliorée lorsque la pérovskite est ajoutée, peu importe le grade. L'augmentation de conductivité est considérable pour le grade de faible conductivité avec des valeurs allant de 1,5.10^{-3} $S.cm^{-1}$ à 0,5 $S.cm^{-1}$ (amélioration d'un facteur 315). Cet échantillon de PEDOT:PSS est naturellement moins dopé et offre de nombreuses lacunes pour les dopants de précurseurs pour agir sur les chaînes de PEDOT. Au contraire, l'effet de dopage est moins impressionnant sur le grade de haute conductivité, de 30 $S.cm^{-1}$ à 125 $S.cm^{-1}$ (amélioration d'un facteur 4), bien qu'une augmentation soit tout de même observée. Nous supposons que le grade de haute conductivité approche déjà des concentrations de dopants maximales et que l'ajout des précurseurs de pérovskite peut seulement augmenter légèrement sa conductivité.

237. Kuan Sun et al. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. P. 4438-4462, 2015.

272. Alexandre Mantovani Nardes. « On the conductivity of PEDOT :PSS thin films ». Thèse de doct. Eindhoven University of Technology, 2007.

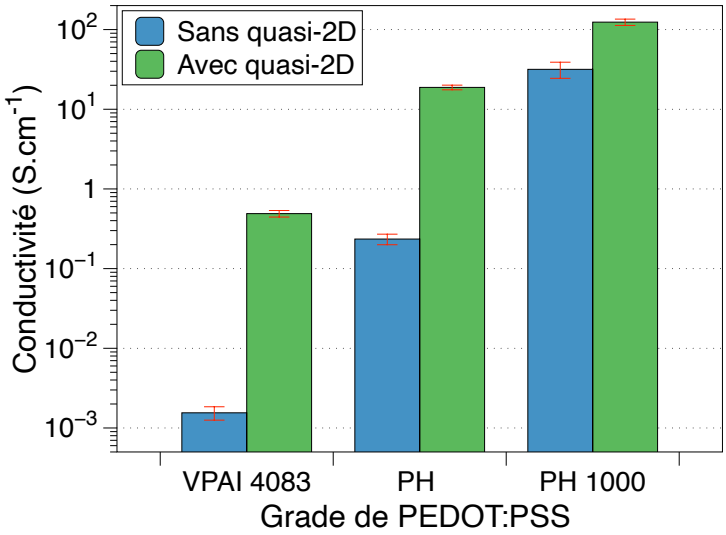


Figure 4.21 – Valeurs de conductivité de différents grades de PEDOT:PSS avec et sans pérovskite quasi-2D déposée dessus. Les épaisseurs de couches du PEDOT:PSS VPAI 4083, PH et PH 1000 et de la pérovskite sont de 50, 50, 80 et 80 nm, respectivement

4.8 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'interface PEDOT:PSS/pérovskite, et ses implications sur les dispositifs photoniques tels que les PeLEDs et les cellules solaires. Nous avons montré que le transport de charges latéral important, causant des zones d'émission de lumière inhabituelles dans les PeLEDs, provenait du dopage induisant une augmentation de conductivité électrique du PEDOT:PSS par le matériau pérovskite. En particulier, ce dopage est induit par les précurseurs organiques halogénés par diffusion de ces espèces dans le polymère conducteur, avec une longueur de diffusion de l'ordre de 150 nm, mesurée par profil de compositions en profondeur ToF-SIMS. Ainsi, une augmentation de conductivité de quasiment 2 ordres de grandeur du PEDOT:PSS est observée, atteignant une valeur maximum autour de 70 $S.cm^{-1}$ avec des vapeurs d'acide HBr, valeur comparable à celles obtenues via d'autres méthodes de dopage dans la littérature. Ce phénomène implique non seulement des courants de fuite élevés dans les dispositifs photoniques et des motifs d'émission singuliers dans les PeLEDs, mais également des possibles erreurs de calcul, notamment des courants de court-circuit dans les cellules solaires pérovskites. Nous avons par ailleurs confirmé la diffusion d'espèces halogénées dans le PEDOT:PSS en insérant une couche fine d'Al_2O_3 par ALD à l'interface entre ces deux matériaux, permettant de stopper la diffusion. Enfin, ce comportement semble se généraliser à d'autres semi-conducteurs polymères, mais avec des implications mineures sur les dispositifs, leur conductivité (même dopée) étant relativement faible comparée au PEDOT:PSS. A notre connaissance, cette étude représente la première démonstration d'un dopage du PEDOT:PSS par les matériaux pérovskites. Les résultats de cette étude ont donné lieu à la rédaction d'un article, en cours de soumission dans un journal à évaluation par les pairs[273].

273. Simon Sandrez et al. *Advanced Electronic Materials* , 2021.

Chapitre 5

Les couches de transport : un levier important pour améliorer l'efficacité des PeLEDs

5.1 Transport des trous dans les cellules directes : challenges

5.1.1 Exploration de nouvelles HTLs

Dans les chapitres précédents, nous avons pu nous apercevoir que l'interface entre la pérovskite et l'HTL utilisée ici, le PEDOT:PSS, n'est pas optimale et qu'il peut donc être nécessaire de modifier la nature de l'HTL dans le but d'augmenter les performances des PeLEDs. En particulier, il est important de trouver une couche de transport de trous ayant un niveau HOMO plus profond que le travail de sortie de l'ITO, celui-ci étant généralement estimé entre 4,2 et 5 eV[274,275], et proche de celui de la pérovskite utilisée, d'après la littérature aux alentours de 6 eV[203]. De plus, il faut utiliser un matériau ayant une mobilité des trous suffisante, surtout si l'on souhaite remplacer totalement le PEDOT:PSS. Enfin, la sélection du matériau doit prendre en compte les questions d'orthogonalité de solvant avec la couche émissive notamment, et la capacité à obtenir une couche pérovskite de bonne qualité sur cette HTL.

5.1.1.1 Matériaux prometteurs : PVK et TFB

Nous avons évoqué dans la section 1.5.3.2 la variété de matériaux pouvant assurer la fonction de transport des trous, principalement des polymères. Ici, nous avons choisi de tester dans un premier temps deux d'entre eux, le poly(N-vinylcarbazole) (PVK) et le Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))] (TFB), car ils ont été utilisés récemment dans des structures de PeLEDs ayant des efficacités très élevées[47,50,196,276]. Les avantages principaux de ces polymères, représentés sur la Figure 5.1, sont qu'ils présentent des potentiels d'ionisation proches de la pérovskite (5,3 eV pour le TFB ; 5,8 eV pour le PVK d'après la littérature), et qu'ils sont dissous dans des solvants orthogonaux à ceux de la pérovskite et du PEDOT:PSS (typiquement, le chlorobenzène). Guan *et al.* ont également montré qu'en utilisant une HTL comportant un atome d'azote dans sa structure (telles que PVK et TFB), des liaisons hydrogènes pouvaient se créer entre l'atome d'azote

274. Y. Park et al. *Applied Physics Letters.* P. 2699-2701, 1996.
275. Shraddha D. Nehate et al. *ECS Journal of Solid State Science and Technology.* P87-P90, 2018.
203. Chuanjiang Qin et al. *Nature Photonics.* P. 70-75, 2020.
47. Yu Cao et al. *Nature.* P. 249-253, 2018.
50. Weidong Xu et al. *Nature Photonics* , 2019.
196. Tai Cheng et al. *Advanced Functional Materials.* P. 1-9, 2020.
276. Zhenwei Ren et al. *Advanced Materials* , 2021.

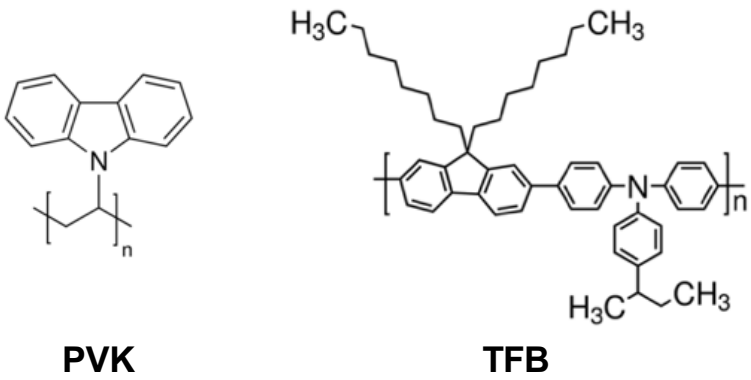


Figure 5.1 – Structures chimiques des polymères semi-conducteurs PVK et TFB

de l'HTL et le précurseur PEABr de la pérovskite, facilitant la nucléation des cristaux pérovskites et induisant des efficacités de dispositifs supérieures à celles obtenues avec le PEDOT:PSS, ce dernier ne possédant pas d'atome d'azote[206]. De plus, comme détaillé dans la section 3.2, le remplacement du PEDOT:PSS par le PVK a été déterminant dans l'amélioration considérable des performances des dispositifs lors de la collaboration avec l'Université de Kyushu.

La Figure 5.2 fournit un exemple des performances de PeLEDs obtenues en fonction des couches de transport des trous utilisées. Chaque empilement contient une couche de PEDOT:PSS faisant office d'HIL/HTL, et des couches de PVK et TFB ont été ajoutées sur ce matériau. L'ajout de ces polymères semi-conducteurs permet alors de diminuer la tension de fonctionnement (Figure 5.2 (a)), avec des tensions de seuil de 3,6, 3,3 et 3,3 V pour le PEDOT:PSS, PEDOT:PSS/PVK et PEDOT:PSS/TFB, respectivement ; celles-ci sont définies pour une luminance de 1 cd.m^{-2}. Cela est probablement lié aux niveaux d'énergie du PVK et TFB, plus proches de ceux de la pérovskite que le PEDOT:PSS, favorisant ainsi l'injection des charges dans le matériau actif, tel que discuté plus haut. La densité de courant de ces dispositifs est cependant plus importante sur ces derniers.

Ainsi, tandis que l'efficacité des dispositifs avec PVK est légèrement inférieure à ceux avec le PEDOT:PSS seul (efficacité maximale moyenne de 6,61 ± 1,05 cd.A^{-1} avec un maximum à 7,50 cd.A^{-1} contre 8,01 ± 1,74 cd.A^{-1} et un maximum de 9,94 cd.A^{-1}, respectivement), les dispositifs avec TFB ont une efficacité relativement élevée, avec une moyenne de 16,61 ± 1,77 cd.A^{-1} et un maximum de 18,30 cd.A^{-1} sur ce dispositif (Figure 5.2 (b)). Notons que ces caractéristiques sont relativement différentes de celles obtenues sur des dispositifs similaires avec PEDOT:PSS/PVK à l'Université de Kyushu (Figure 3.10), confirmant les problèmes de reproductibilité entre laboratoires différents.

5.1.1.2 Niveaux énergétiques

Pour confirmer les niveaux plus profonds du PVK et du TFB (niveaux HOMO) comparé au PEDOT:PSS (VBM), nous avons réalisé des mesures UPS sur ces matériaux ainsi que sur la pérovskite quasi-2D PEAFAPB (Figure 5.3). Les résultats préliminaires de cette étude indiquent des valeurs de I_p de 4,87 - 4,96 (2 mesures), 6,44, 5,57 et 6,76 eV pour le PEDOT:PSS, le PVK, le TFB et la pérovskite, respectivement. Certaines valeurs sont relativement éloignées des valeurs observées dans la littérature, notamment le PEAFAPB et le PVK pour lesquels les niveaux mesurés sont bien plus profonds comparés aux valeurs considérées habituellement (Tableau 5.1). Il serait probablement nécessaire pour aller plus loin de confirmer ces mesures sur plusieurs échantillons et avec d'autres méthodes de mesure telles que la spectroscopie photoélectronique X par exemple. Une variation de quasiment 0,1 eV est notamment

206. Zhiqiang Guan et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. P. 9440-9447, 2020.

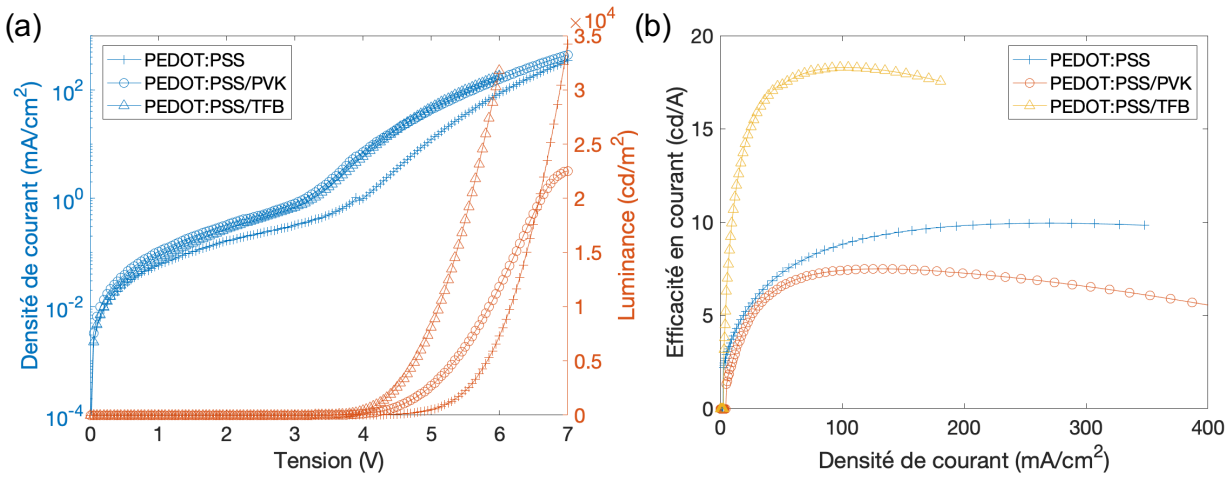


Figure 5.2 – Graphes représentatifs des performances de PeLEDs (couche active PEAFAPB, ratio 2:7,7:8) en fonction de l'HTL ou du couple d'HTLs utilisé : (a) Caractéristiques J-V-L ; (b) Efficacités en courant

observée sur le PEDOT:PSS en effectuant 2 mesures sur des échantillons différents ; il serait donc plus rigoureux de répéter plusieurs fois ces mesures sur des échantillons différents pour obtenir une valeur moyenne. Par ailleurs, il faut noter que dans le cas du PVK, on observe des niveaux énergétiques compris entre 0 et 1,5 eV. Ces niveaux pouvant être associés à un dopage de surface sont inattendus et impliquent lorsqu'ils sont pris en compte un potentiel d'ionisation de l'ordre de 4,5 eV, valeur très éloignée de celles couramment acceptées dans la littérature. Nous avons donc choisi de ne pas les prendre en compte dans le calcul du potentiel d'ionisation du PVK, et avons pris une valeur de bord de bande de valence de 2,1 eV. Malgré ces singularités, ces valeurs de potentiel d'ionisation permettent d'apprécier l'abaissement du niveau HOMO du PVK et du TFB par rapport au niveau VBM du PEDOT:PSS, se rapprochant ainsi du niveau VBM de la pérovskite quasi-2D.

Les mesures des niveaux énergétiques par UPS permettent alors de tracer un diagramme des niveaux d'énergies des différents matériaux composant les empilements de PeLEDs fabriquées durant cette thèse (Figure 5.4), en complétant le diagramme avec certaines valeurs tirées de la littérature sur ces matériaux. Ce diagramme permet de souligner la nécessité d'utiliser des matériaux d'HTLs avec des niveaux HOMO proches de la VBM de la pérovskite, de manière à faciliter l'injection des trous dans la couche active. Les niveaux relativement profonds du PVK et du TFB participent certainement à l'amélioration des performances observée sur la Figure 5.2 en utilisant ces HTLs.

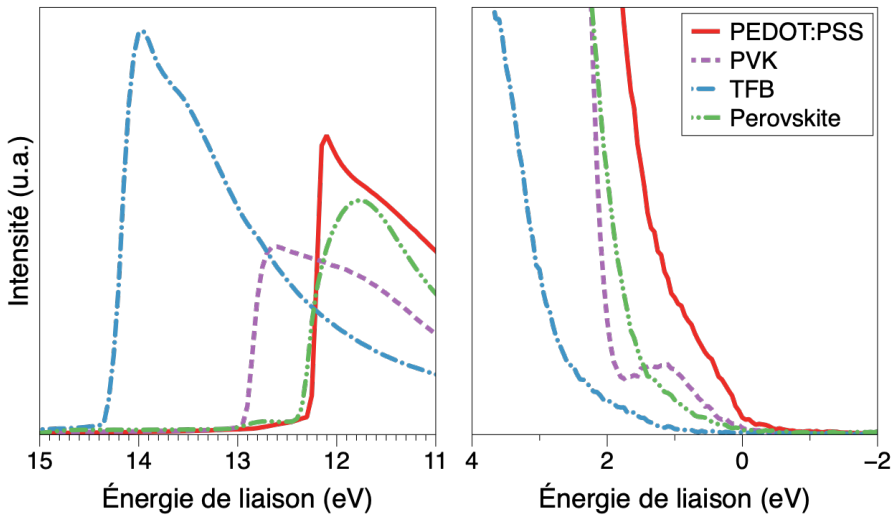


Figure 5.3 – Spectres UPS indiquant la structure électronique des différentes HTLs utilisées et de la pérovskite, avec un zoom sur la région SECO (gauche) et la région du bord de bande de valence, ou HOMO(droite). Tous les films sont déposés sur un substrat verre/ITO

TABLEAU 5.1 – Récapitulatif des potentiels d'ionisation des différents semi-conducteurs estimés avec les mesures UPS, et comparaison avec les valeurs de la littérature. Les 2 valeurs indiquées pour la mesure du PEDOT:PSS et du poly-TPD correspondent à deux mesures différentes sur des échantillons de lots d'expérience différents

Matériau	I_p mesuré (eV)	I_p littérature (eV)
PEDOT:PSS	4,87 ; 4,96	4,9 - 5,2[39,198,207,271,277]
PVK	6,44	5,8 - 6,0[203,206,207]
TFB	5,57	5,3[278]
Poly-TPD	5,16 ; 5,61	5,2 - 5,6[91,206,271]
PEAFAPB	6,76	5,8 - 6,28[39,198,203] [a]

[a] Dépend du ratio des précurseurs

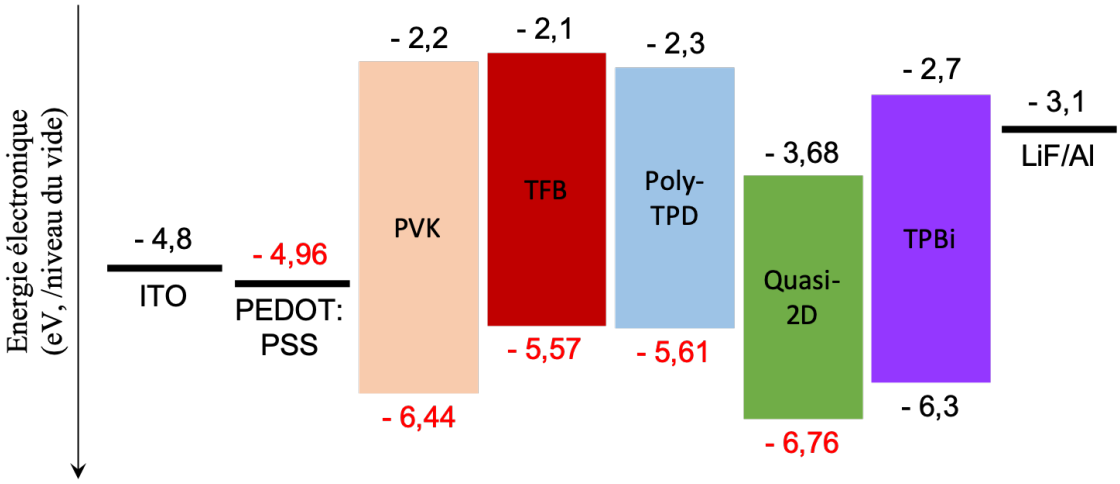


Figure 5.4 – Représentation schématique des niveaux d'énergie des différents matériaux utilisés dans les PeLEDs fabriquées et présentées dans ce manuscrit. Les valeurs indiquées en noir sont tirées de la littérature (voir Tableau 5.1) ; celles en rouge sont les valeurs mesurées par UPS. Notons que pour le poly-TPD nous avons pris la valeur HOMO la plus profonde des deux mesures

5.1.1.3 Faible reproductibilité des dépôts

Des défis majeurs de reproductibilité sont apparus avec ces deux HTLs, autant à l'Université de Kyushu qu'après le retour à Bordeaux. La Figure 5.5 montre la variation des efficacités des dispositifs PeLEDs en fonction des lots d'expériences sur plusieurs HTLs différentes. Peu de tests ont été effectués sur une HTL de PVK seule car l'efficacité des dispositifs résultant était relativement faible (inférieure à 5 cd.A^{-1} en moyenne). Cela est étonnant car contradictoire avec les résultats obtenus à l'Université de Kyushu. Notons également qu'avec le couple PEDOT:PSS/PVK, nous n'avons jamais été capables de dépasser une efficacité de 10 cd.A^{-1}, ce qui ne représente pas d'amélioration comparé aux dispositifs avec PEDOT:PSS seul. De plus, il a été possible d'obtenir des efficacités en courant dépassant 20 cd.A^{-1} avec PEDOT:PSS/TFB, mais pas de manière reproductible. Cette faible reproductibilité est due principalement à des problèmes de dépôt homogène de la couche pérovskite sur ces deux HTLs de PVK et TFB, comme illustré sur la photographie de la Figure 5.5. Ce phénomène, dont l'origine est incertaine, se manifeste généralement sur des lots d'expériences différents, et parfois dans un même lot d'expérience. Plusieurs facteurs peuvent en être responsable, notamment la mouillabilité des solutions de pérovskite sur ces polymères.

Il est vrai que les surfaces du PVK et du TFB ne sont pas forcément favorables au dépôt de couches minces de pérovskite. En effet, ces molécules étant relativement apolaires, le dépôt de la pérovskite dans le DMF, solvant fortement polaire, n'est pas aisé, à l'inverse du PEDOT:PSS hydrophile sur lequel la mouillabilité de la solution de pérovskite est très bonne. Pour illustrer cela, des mesures d'angle de contact de l'eau ont été effectuées sur le PEDOT:PSS, le PVK et le TFB. La Figure 5.6 montre que l'angle de contact de l'eau est très élevé sur ces deux derniers matériaux, avec des valeurs de 103,4 ± 2,2 ° et 97,2 ± 1,0 ° pour le PVK et le TFB, respectivement. Le PEDOT:PSS n'est pas représenté sur cette Figure 5.6, car il est totalement hydrophile donc son angle de contact est nul. Le solvant de la couche de pérovskite étant le DMF, un solvant polaire, il est important que la surface de la couche de transport ait un caractère hydrophile. L'angle de contact de l'eau élevé du PVK et TFB confirme donc la potentielle difficulté de dépôt d'une solution de pérovskite sur ces substrats sur lesquels la mouillabilité du PEAFAPB est faible. Un traitement de type UV-ozone est envisageable mais nous avons observé que ce traitement dégrade fortement les polymères, et mène à des couches de pérovskites de mauvaise qualité probablement à cause de la rugosité créée par le

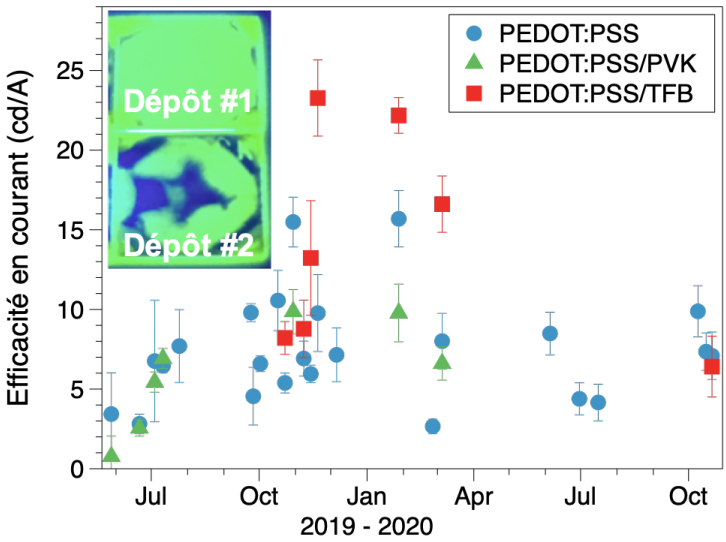


Figure 5.5 – Efficacités en courant de PeLEDs quasi-2D obtenues lors de différents lots d'expériences, en utilisant différentes HTLs ou couples de HTLs. La photographie insérée dans le graphe représente 2 films de pérovskite sous lumière UV, déposés dans les mêmes conditions sur une couche de PVK à quelques minutes d'intervalle, soulignant les problèmes de reproductibilité sur cette HTL

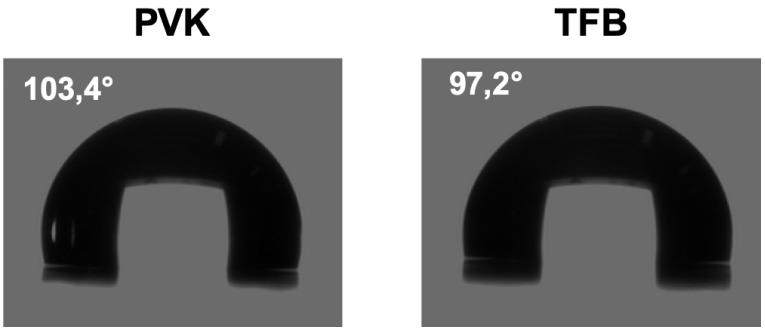


Figure 5.6 – Angles de contact de l'eau sur les polymères PVK et TFB. Les angles calculés à partir des photographies sont indiqués dans le coin supérieur gauche de chaque image

traitement, et donc à des efficacités nulles des dispositifs PeLEDs.

Ces valeurs d'angle de contact n'expliquent néanmoins pas entièrement la variabilité des résultats, puisqu'il a tout de même été possible, dans certains lots d'expérience, de fabriquer des couches de pérovskite quasi-2D homogènes sur ces polymères de PVK et TFB. Ce problème de reproductibilité pourrait provenir d'une combinaison de différents paramètres en plus de la mouillabilité des pérovskites sur ces matériaux, tels que l'atmosphère de la BAG et sa composition en solvants, ou encore la température de la BAG ; cependant jusqu'ici il n'a pas été possible d'identifier les raisons exactes de ces observations. Pour surmonter ces difficultés de reproductibilité, on pourrait imaginer de modifier la surface de ces matériaux pour améliorer la mouillabilité de la pérovskite : dans un récent article, Kong *et al.* ont par exemple démontré une nette réduction de l'angle de contact des précurseurs pérovskite sur une HTL composée d'un mélange TFB:PVK par l'insertion d'une fine couche (4 nm) de poly-vinylpyrrolidone (PVP), améliorant ainsi la qualité de la couche pérovskite[279].

279. Lingmei Kong et al. *Nature Communications*. P. 1-8, 2021.

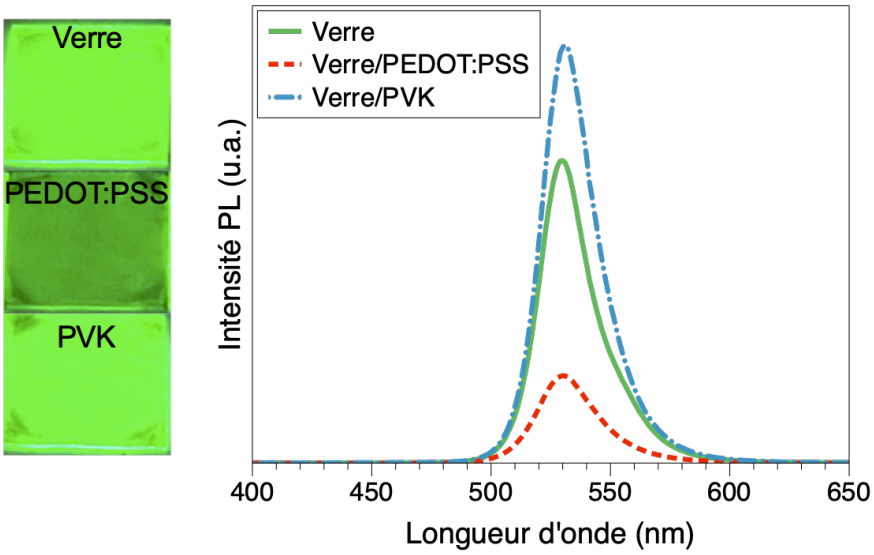


Figure 5.7 – Spectres de photoluminescence de films pérovskites quasi-2D en fonction de la couche sous-jacente et photographies des films correspondants sous lumière UV, soulignant le phénomène de quenching de fluorescence sur PEDOT:PSS

5.1.2 Quenching de fluorescence à l'interface HTL/pérovskite

5.1.2.1 Variation de fluorescence en fonction de l'HTL

Une observation supplémentaire effectuée lors de la modulation des matériaux de transport des trous pour les PeLEDs est la variation considérable d'intensité de fluorescence de la couche de pérovskite en fonction de l'HTL utilisée. Notamment, comme évoqué rapidement à la Section 3.4.1, l'intensité de PL est beaucoup plus faible pour la couche de pérovskite déposée sur PEDOT:PSS par rapport à cette même couche sur verre. En remplaçant le PEDOT:PSS par d'autres HTLs, tels que le PVK, le quenching de fluorescence observé sur PEDOT:PSS est fortement réduit, et l'on retrouve des niveaux de fluorescence similaires à ceux sur verre (Figure 5.7).

Nous avons alors souhaité déterminer l'origine de ce quenching. Au début du Chapitre 4, les mécanismes avancés dans la littérature pour expliquer ce phénomène ont été décrits. Il a notamment été attribué à la barrière d'énergie entre les matériaux, à la faible cristallisation de la pérovskite sur le PEDOT:PSS, ou encore à la nature acide du polymère pouvant dégrader les couches en contact. Dans ce manuscrit nous avons également adhéré à l'hypothèse de la faible cristallisation de la pérovskite sur le PEDOT:PSS suite aux mesures de DRX, pouvant expliquer au moins en partie ce comportement.

Par ailleurs, des mesures de photoluminescence de la couche pérovskite sur verre et sur PEDOT:PSS en fonction de l'épaisseur de couche active ont été réalisées (Figure 5.8). Celles-ci révèlent une augmentation initiale de l'intensité de fluorescence sur verre lorsque l'épaisseur de la couche augmente, jusqu'à environ 80-100 nm. Cela s'explique par l'accroissement du volume de matériau excité lors de la mesure, induisant ainsi une intensité de fluorescence plus grande. Au-delà de cette épaisseur, l'intensité PL stagne car le volume de matériau excité par le rayonnement incident est le même. Cette tendance est similaire sur PEDOT:PSS : à mesure que l'épaisseur de matériau pérovskite augmente, l'intensité de fluorescence est améliorée. Cependant, le plateau d'intensité est atteint pour une épaisseur de matériau plus grande, de l'ordre de 200 nm. De plus, la différence d'intensité de PL sur verre et PEDOT:PSS est bien plus grande à faible épaisseur (facteur 22 pour 26 nm) qu'à épaisseur élevée (facteur 1,3 pour 500 nm). Le phénomène de quenching ne provient donc pas entièrement de la

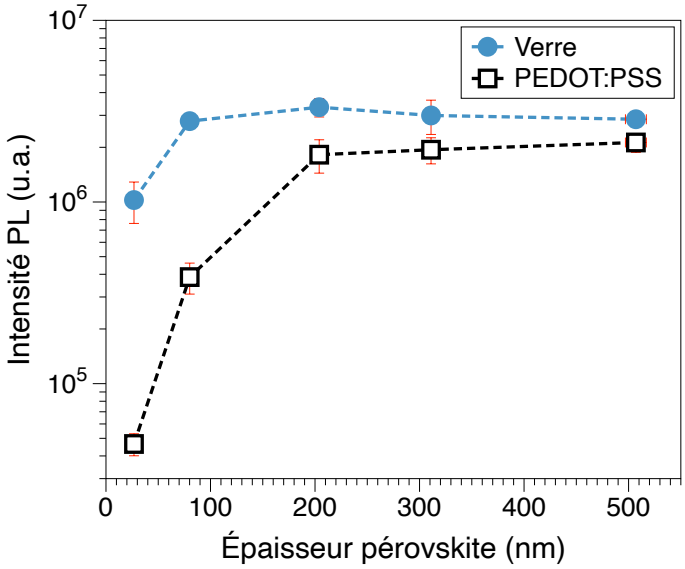


Figure 5.8 – Intensité du pic de PL de films pérovskites quasi-2D en fonction de leur épaisseur, déposés sur verre ou sur PEDOT:PSS. L'épaisseur de PEDOT:PSS est de 50 nm

cristallisation différente sur ces deux substrats, car sinon l'intensité PL sur PEDOT:PSS atteindrait un plateau à 80 nm et stagnerait au-delà de cette épaisseur. Il semble donc que des interactions à l'interface interviennent entre la pérovskite et le PEDOT:PSS, comme une diffusion des excitons générés dans la pérovskite vers l'interface avec le PEDOT:PSS induisant un quenching de fluorescence.

5.1.2.2 Photoluminescence transitoire

Pour identifier les mécanismes de recombinaisons en jeu dans ces films pérovskites, des mesures de photoluminescence résolue en temps ont été réalisées. Cette méthode, également appelée TRPL pour *Time-Resolved Photoluminescence*, permet à l'aide d'une excitation lumineuse très brève et pulsée de suivre l'évolution des populations excitées du matériau, et ainsi d'identifier les processus de recombinaisons radiatives et non-radiatives se produisant dans le matériau étudié, à des échelles allant de la nanoseconde à la microseconde. Les mesures ont été effectuées en partenariat avec le laboratoire Lumière, Matière et Interfaces (LUMIN) de l'Université Paris-Saclay, dans l'équipe d'Émmanuelle Deleporte notamment, et avec l'aide d'un doctorant, Gabriel Chéhade. La source d'excitation utilisée est une diode laser pico-seconde d'une longueur d'onde de 405 nm (PicoQuant). Les déclins sont mesurés avec un système de comptage de photons uniques (*time-correlated single-photon counting*, TimeHarp 260, PicoQuant).

Plusieurs couches minces de pérovskite quasi-2D ont été préparées, sur divers substrats et HTLs, comme indiqué sur la Figure 5.9 (a). L'épaisseur de pérovskite est restée constante à 80 nm. À nouveau, l'intensité de fluorescence varie fortement en fonction du substrat utilisé, et est notoirement plus faible lorsqu'une couche de PEDOT:PSS est présente directement sous la couche de pérovskite. Pourtant, le déclin de PL mesuré par TRPL ne semble pas nettement affecté par la couche sous-jacente à la pérovskite, et les dynamiques de déclin sont similaires (Figure 5.9 (b)). Cela suggère potentiellement que la mesure n'a pas permis de sonder l'interface entre la pérovskite et la couche sous-jacente mais seulement le volume de pérovskite, ou que les dynamiques sont plus rapides que celles appréciables par cette méthode. La première hypothèse est néanmoins incertaine car les mesures présentées à la Figure 5.8 portent à croire que le rayonnement lumineux est capable d'exciter le matériau sur tout son volume pour une épaisseur de 80 nm.

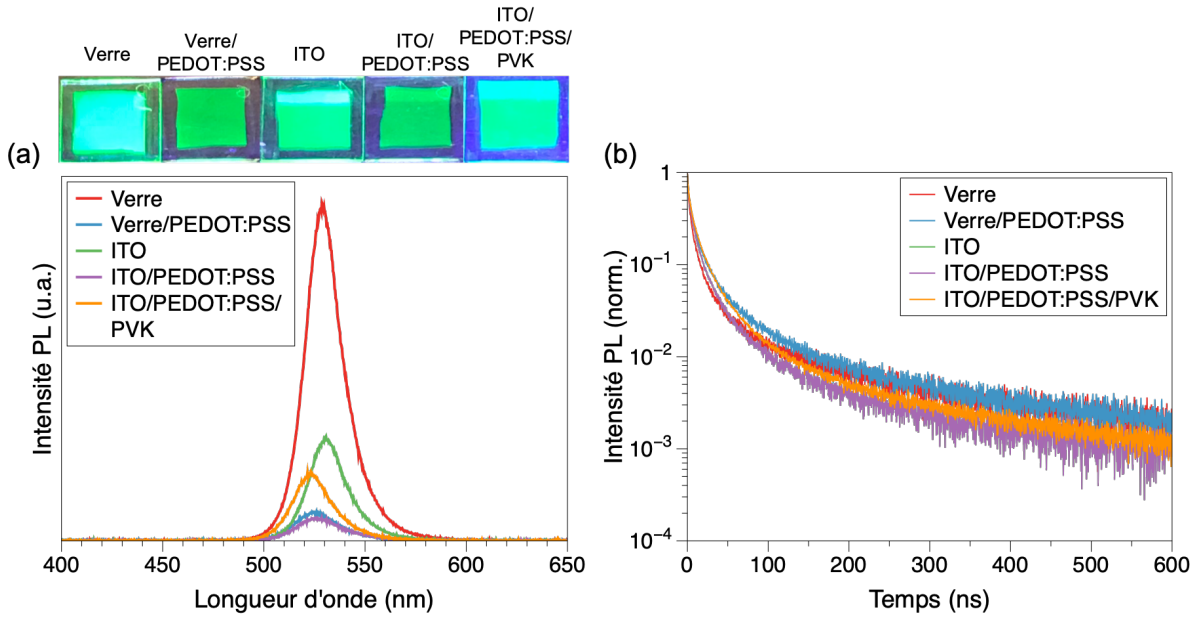


Figure 5.9 – (a) Spectres PL de films pérovskites quasi-2D en fonction du substrat et des HTLs sous-jacentes, et photographies correspondantes sous lumière UV. (b) Décroissances normalisées de photoluminescence des films pérovskites correspondants (densité d'excitation : 15 μJ.cm^{-2})

Il a néanmoins été possible de modéliser ce déclin, pour tous les échantillons, avec un modèle unique qui semble bien reproduire les dynamiques de déclin de PL (Figure 5.10). Contrairement à d'autres recherches sur le même système dans lesquelles le déclin est modélisé avec des équations de type bi- ou tri-exponentielles[196,280], ici un modèle d'annihilation exciton-exciton (EEA pour *Exciton-Exciton Annihilation*) semble mieux convenir. Ce processus est un phénomène à 2 particules dans lequel un exciton se recombine de manière non-radiative vers l'état fondamental et transfère son énergie à un second exciton. Il est analogue aux interactions à trois corps d'Auger pour les porteurs libres. Le processus EEA est modélisé par l'équation :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} - \gamma n^2 \tag{5.1}$$

où n est la densité d'excitons, τ est le temps de vie des recombinaisons en l'absence d'EEA, et γ est la constante de vitesse du processus d'EEA. Le processus d'annihilation exciton-exciton est généralement observé dans les structures 2D, où les énergies de liaison des excitons sont très élevées, et a également été constaté dans un système similaire de type $PEA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$, mais seulement pour des densités d'excitation élevées[281].

Il est intéressant de constater que concernant notre système, non seulement ce phénomène permet de modéliser les déclins de PL à haute densité d'excitation, mais également ceux obtenus avec une faible densité d'excitation, jusqu'à 0,2 μJ.cm^{-2}. Par ailleurs, à des densités d'excitation élevées, le déclin de PL est dépendant de la densité d'excitation (Figure 5.11 (b)). Cela est cohérent avec un comportement d'annihilation exciton-exciton, favorisé à haute densité d'excitation par la création d'une forte densité d'excitons. À faible densité d'excitation, le déclin devient indépendant de la densité d'excitation (Figure 5.11 (a)), indiquant que les rencontres des porteurs sont limitées par leur libre

196. Tai Cheng et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2020.
280. Wentao Bi et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. P. 1721-1727, 2020.
281. Géraud Delport et al. *Journal of Physical Chemistry Letters*. P. 5153-5159, 2019.

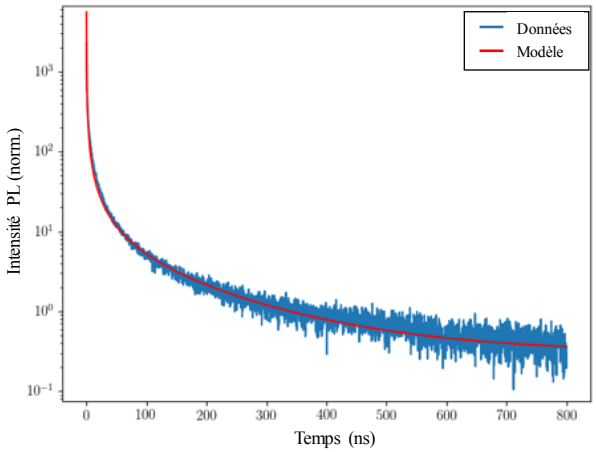


Figure 5.10 – Déclin de fluorescence d'un film de pérovskite quasi-2D représentatif (substrat : verre/PEDOT:PSS) pour une densité d'excitation de 400 μJ.cm^{-2}, et modélisation obtenue en utilisant un modèle EEA

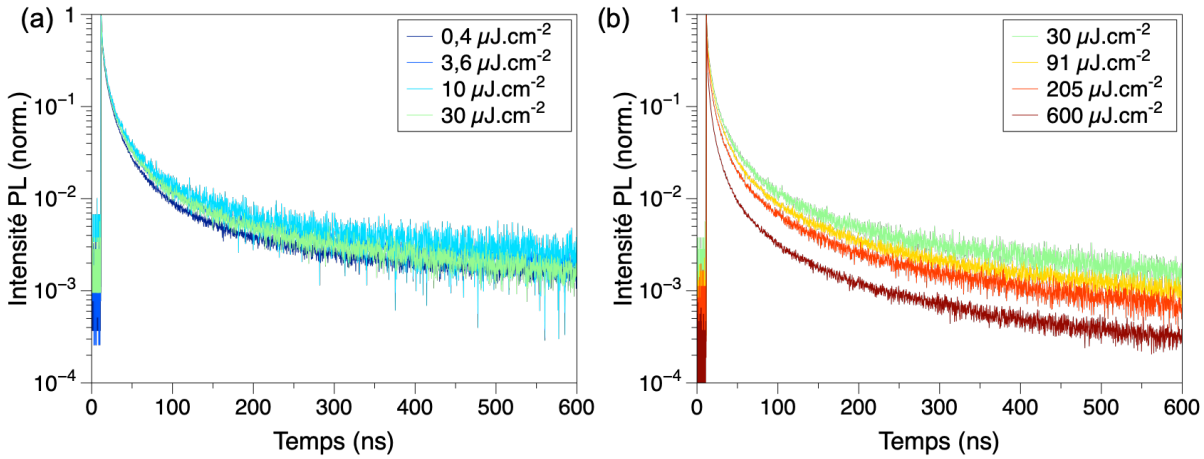


Figure 5.11 – Déclins de fluorescence d'un film de pérovskite quasi-2D sur un substrat de verre/PEDOT:PSS, pour des gammes (a) faibles et (b) élevées de densités d'excitation du matériau

parcours moyen car ils sont relativement éloignés.

Nous n'avons néanmoins pas été en mesure de comprendre la raison d'une modélisation possible avec le processus EEA à faible densité d'excitation. Une étude plus approfondie est requise ici pour comprendre les différents phénomènes mis en jeu dans ce système pérovskite, et les mécanismes induisant des intensités de photoluminescence stationnaire variables en fonction des couches sous-jacentes à la pérovskite. Des mesures de photoluminescence transitoire en fonction de l'épaisseur de pérovskite pourraient ainsi être imaginées, ou des mesures d'absorption transitoire pour rechercher des dynamiques très rapides non détectées en TRPL.

5.2 Intégration du poly-TPD pour des PeLEDs efficaces

5.2.1 Raisons du choix de ce matériau

Un autre matériau prometteur pour le transport des trous dans les PeLEDs est le poly-TPD (sa structure chimique a été introduite à la Figure 4.17, page 126). En effet, ce polymère bien connu dans le domaine de l'électronique organique est régulièrement utilisé comme transporteur de trous dans les PeLEDs, soit en combinaison avec le PEDOT:PSS[177,180], soit comme seule couche interfaciale entre l'électrode et la couche active[36,49,175], cette dernière configuration ayant permis d'obtenir des valeurs d'EQE supérieures à 20 %. De plus, plusieurs articles ont montré que le poly-TPD permettait l'obtention de PeLEDs plus efficaces comparé au TFB et au PVK[181,282], notamment grâce à un meilleur alignement des niveaux d'énergie que le premier et une meilleure mobilité des trous que le second. Le potentiel d'ionisation de ce polymère est généralement défini entre 5,2 et 5,6 eV. Ici deux mesures ont été effectuées, donnant des valeurs de 5,16 et 5,61 eV, toutes deux dans cette gamme mais relativement éloignées l'une de l'autre (voir Tableau 5.1 et Figure 5.4). Cette variabilité des résultats est étonnante, et des expériences supplémentaires sont nécessaires pour obtenir plus d'informations. Néanmoins, ce matériau ayant *a priori* un niveau HOMO favorable, nous avons décidé d'essayer d'intégrer le poly-TPD dans notre empilement PeLED, d'autant plus que d'après la littérature il possède un angle de contact de l'eau légèrement inférieur aux deux polymères testés précédemment[207]. Par ailleurs, il a été montré que l'exposition à un traitement d'UV-ozone était nécessaire sur ce matériau pour améliorer la mouillabilité et obtenir un film pérovskite compact et homogène[271].

5.2.2 Traitement préalable au dépôt de la couche active

Nous avons alors fabriqué des dispositifs en utilisant comme HTL le couple PEDOT:PSS/poly-TPD ou le poly-TPD seul. Tout d'abord, nous avons mesuré l'angle de contact de l'eau sur ce polymère. Comme l'indique la Figure 5.12, sans traitement à l'UV-ozone l'angle de contact est très élevé, similaire à celui sur PVK (Figure 5.6). Néanmoins, en utilisant un traitement court à l'UV-ozone on observe que l'angle de contact diminue progressivement, avec une valeur de 77,0° après 90 s de traitement. Par ailleurs, après 5 minutes de traitement la surface devient complètement hydrophile et l'angle de contact devient nul.

Contrairement au PVK et au TFB, le traitement à l'UV-ozone du poly-TPD rend possible le dépôt d'une couche de pérovskite quasi-2D homogène sur le polymère (Figure 5.13 (a)). Néanmoins, l'équipement d'UV-ozone utilisé pour la fabrication des films pérovskites étant différent de celui utilisé pour les mesures d'angle de contact, nous avons observé des différences dans le temps de traitement nécessaire pour obtenir une bonne mouillabilité de la pérovskite. Cela est probablement dû à des puissances de lampes et des géométries d'équipement différentes, impliquant des cinétiques de réaction avec la surface différentes. Ainsi, le traitement UV-ozone a dû être ajusté à 10 minutes avec l'équipement du laboratoire pour obtenir les films de pérovskite homogènes.

177. Lianfeng Zhao et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2018.
180. Sudhir Kumar et al. *Nano Letters*. P. 5277-5284, 2017.
36. Takayuki Chiba et al. *Nature Photonics*. P. 681-687, 2018.
49. Zhibin Fang et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2020.
175. Muyang Ban et al. *Nature Communications*. P. 1-10, 2018.
181. Jianhai Li et al. *Advanced Materials* , 2016.
282. Xiaofei Zhao et al. *Nature Photonics*. P. 215-218, 2020.
207. Qing Wei Liu et al. *Journal of Materials Chemistry C*. P. 4344-4349, 2019.
271. Zeinab Safari et al. *Nanomaterials* , 2019.

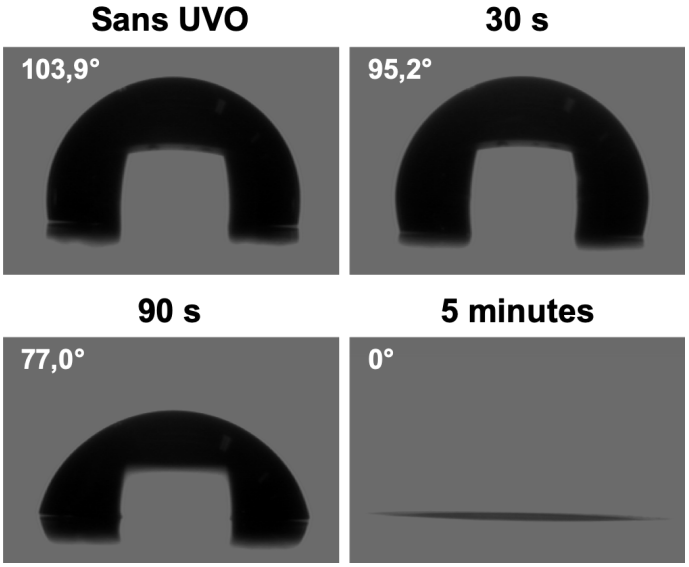


Figure 5.12 – Angles de contact de l'eau sur le poly-TPD, en fonction de la durée de traitement à l'UV-ozone (UVO). Les angles calculés à partir des photographies sont indiqués dans le coin supérieur gauche de chaque image

5.2.3 Propriétés optiques et cristallinité

La Figure 5.13 (b) révèle les propriétés des films de pérovskite déposés sur PEDOT:PSS, sur poly-TPD et sur un empilement des deux polymères. Celle-ci indique que l'insertion de la couche de poly-TPD, en plus d'augmenter l'intensité de fluorescence des films de pérovskite, entraîne un décalage du pic de PL et du bord de bande d'absorption, de 528 nm sur PEDOT:PSS à 513 nm sur les échantillons comportant une couche de poly-TPD (en utilisant la même solution de pérovskite pour tous les films). Cela suggère une cristallisation légèrement différente en fonction de la couche sous-jacente à la pérovskite, comme observé précédemment sur verre et PEDOT:PSS (section 3.4.1). La morphologie de ces films ne semble toutefois pas varier significativement en fonction de la couche de transport utilisée (Figure 5.14), avec une taille de grains de l'ordre de 30 nm.

La structure cristalline de la pérovskite quasi-2D est par contre différente sur poly-TPD comparée au PEDOT:PSS. La Figure 5.15 révèle la présence de plusieurs phases, avec la coexistence de phases 3D et quasi-2D (de type n = 2), comme cela a été observé auparavant sur verre (Figure 3.24, page 90). Des pics supplémentaires sont également présents, notamment un pic autour de 30,4° (confondu avec le pic de la phase 3D) et un autre pic intense à 35,4°. Ces pics correspondent potentiellement à une phase quasi-2D supplémentaire, notamment celui à 30,4° qui pourrait être attribué à une phase de type n = 3[216]. Ces résultats suggèrent que la fluorescence plus intense et le décalage du pic de la pérovskite sur poly-TPD proviennent d'une cristallisation différente sur cette HTL, due aux interactions différentes entre le polymère et la pérovskite durant la formation de la structure pérovskite, en comparaison du PEDOT:PSS. Comme discuté plus haut, la présence de l'atome d'azote sur le poly-TPD, contrairement au PEDOT:PSS, pourrait notamment créer des interactions supplémentaires[206].

216. Laxmi Laxmi et al. *Advanced Photonics Research*. P. 2000164, 2021.
206. Zhiqiang Guan et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. P. 9440-9447, 2020.

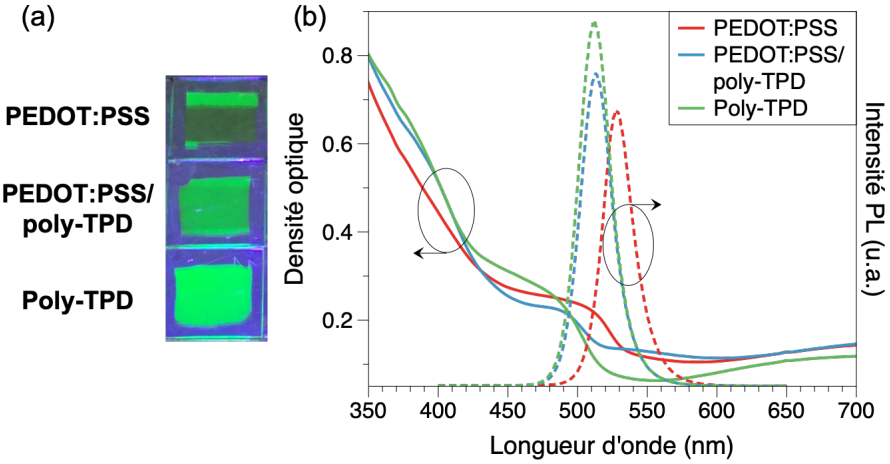


Figure 5.13 – Propriétés optiques de films de pérovskite quasi-2D en fonction des matériaux utilisés comme HTLs sous la couche de pérovskite : (a) Photographies des films sous lumière UV ; (b) Spectres d'absorption UV-visible et de PL

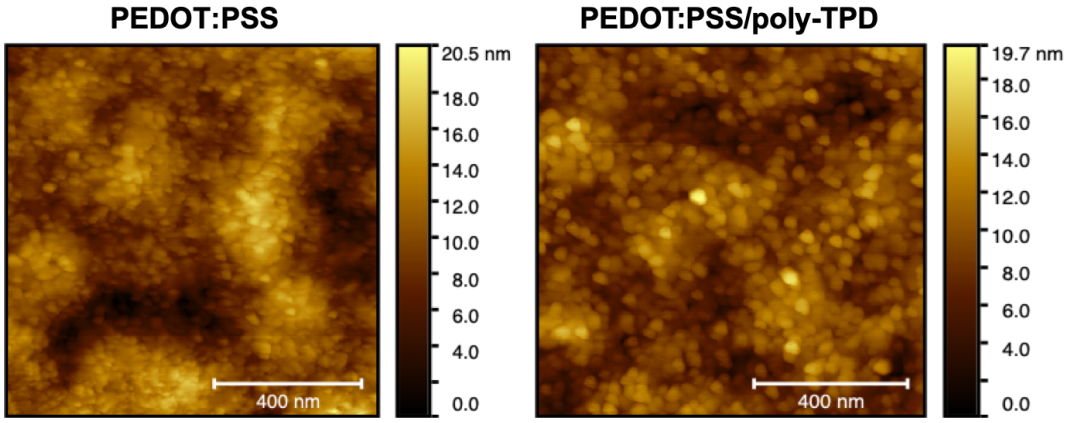


Figure 5.14 – Morphologies de surface AFM de films pérovskites quasi-2D déposés sur du PEDOT:PSS ou une bicouche PEDOT:PSS/poly-TPD

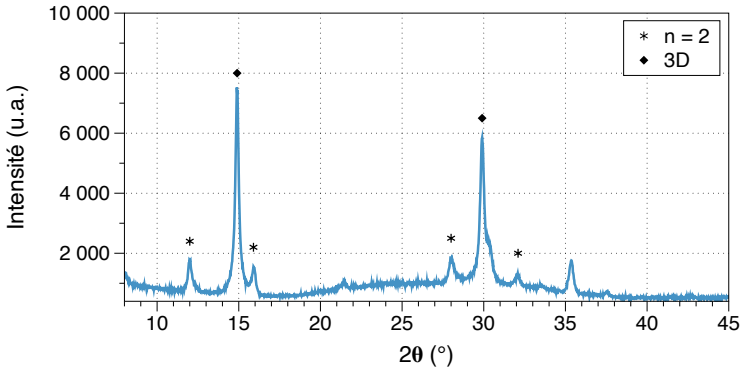


Figure 5.15 – Figure de diffraction obtenue par DRX d'un film de pérovskite quasi-2D déposé sur une HTL de poly-TPD, sur laquelle une partie des pics ont été indexés à des phases quasi-2D et 3D. Il faut noter que ce spectre a été obtenu sur un équipement différent des spectres précédents, sur lequel il n'a pas été possible de sonder l'échantillon à partir de 3° comme auparavant

5.2.4 Influence sur les dispositifs

Des dispositifs ont par la suite été fabriqués, et les performances de ces dispositifs sont présentées sur la Figure 5.16 et récapitulées dans le Tableau 5.2. La première observation que l'on peut faire est que l'insertion d'une fine couche de poly-TPD (30 nm) entraîne une diminution drastique des courants de fuite de quasiment 2 ordres de grandeur, passant d'approximativement 10^0 mA.cm^{-2} à 10^{-2} mA.cm^{-2} (à une tension de 2 V). Ceux-ci sont davantage réduits en supprimant le PEDOT:PSS et en n'utilisant que le poly-TPD comme HTL (Figure 5.16 (a)). La réduction des courants de fuite indique un meilleur blocage des électrons qu'avec PEDOT:PSS en empêchant leur transport depuis la pérovskite vers l'ITO, grâce au niveau LUMO du poly-TPD relativement élevé (Figure 5.4). Le courant de fonctionnement est également fortement réduit, avec des valeurs typiquement de 33,6, 6,3 et 14,0 mA.cm^{-2} à 4 V pour le PEDOT:PSS seul, la bicouche PEDOT:PSS/poly-TPD et le poly-TPD seul, respectivement. Par ailleurs, la tension de seuil V_{seuil} est également abaissée en insérant la couche de poly-TPD (Tableau 5.2), ce qui peut résulter du meilleur alignement des niveaux énergétiques de la pérovskite avec le poly-TPD en comparaison du PEDOT:PSS (Figure 5.4).

En parallèle de la réduction du courant de fonctionnement, la luminance de ces dispositifs est relativement similaire, avec des valeurs légèrement inférieures avec la bicouche comparé au PEDOT:PSS seul pour une tension donnée, et des valeurs légèrement supérieures avec le poly-TPD seul. Notons qu'ici le balayage est réalisé à des tensions relativement faibles, celles-ci ne dépassant pas les 4,7 V : nous nous sommes limités à des tensions faibles pour ne pas dégrader les dispositifs, car à ces faibles tensions l'efficacité maximale est déjà atteinte (Figure 5.16 (b)). Notamment, l'efficacité maximale est atteinte avant 4 V (densité de courant de l'ordre de 10 mA.cm^{-2}) pour une HTL de poly-TPD seul, mais diminue rapidement après avoir atteint l'efficacité maximale, contrairement au PEDOT:PSS qui maintient une efficacité plutôt stable jusqu'à 150 mA.cm^{-2}. Ce comportement suggère une plus faible stabilité aux densités de courant élevées des dispositifs PeLEDs utilisant le poly-TPD, et cela nécessiterait une étude plus approfondie pour comprendre la raison de cette différence. Cela implique également qu'en fonction de l'application souhaitée, on peut choisir la structure qui fournira les performances souhaitées (soit une efficacité élevée, soit une efficacité stable à des densités de courant élevées).

L'insertion d'une couche de poly-TPD pour assurer le transport des trous permet une augmentation spectaculaire de l'efficacité des PeLEDs (Tableau 5.2). Ainsi, l'addition de poly-TPD entre la pérovskite et le PEDOT:PSS résulte en des efficacités maximales de 26,49 cd.A^{-1} et 19,92 lm.W^{-1} contrairement aux 10,0 cd.A^{-1} et 7,66 lm.W^{-1} de la référence. Le remplacement total du PEDOT:PSS par le poly-TPD permet d'atteindre jusqu'à 43,60 cd.A^{-1} et 37,40 lm.W^{-1}, ce qui représente une amélioration d'un facteur supérieur à 4 de l'efficacité par rapport au PEDOT:PSS. Notons que les valeurs d'EQE n'ont pas été mesurées ici, le laboratoire IMS n'étant pas équipé d'une sphère d'intégration correctement calibrée. Cependant, en supposant la géométrie des dispositifs similaire à celle des dispositifs fabriqués au Japon, on peut estimer une valeur d'EQE en calculant le rapport entre les valeurs d'efficacité en courant et d'EQE. Ce rapport étant autour de 4,3 en ce qui concerne les données mesurées au Japon, cela correspondrait ici à une valeur d'EQE de 10,0 %, similaire aux valeurs obtenues à l'Université de Kyushu. Ces résultats sont intéressants car ils présentent des efficacités relativement proches de celles obtenues sur le même système PEAFAPB, se situant entre 15 et 60 cd.A^{-1} environ ces dernières années[39,196,198,216,280], sachant que les meilleures valeurs concernent des dispositifs avec de multiples optimisations telles que des passivations de surface, l'ajout

39. Xiaolei Yang et al. *Nature Communications*. P. 2-9, 2018.
196. Tai Cheng et al. *Advanced Functional Materials*. P. 1-9, 2020.
198. Haesook Kim et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. P. 117-121, 2020.
216. Laxmi Laxmi et al. *Advanced Photonics Research*. P. 2000164, 2021.
280. Wentao Bi et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. P. 1721-1727, 2020.

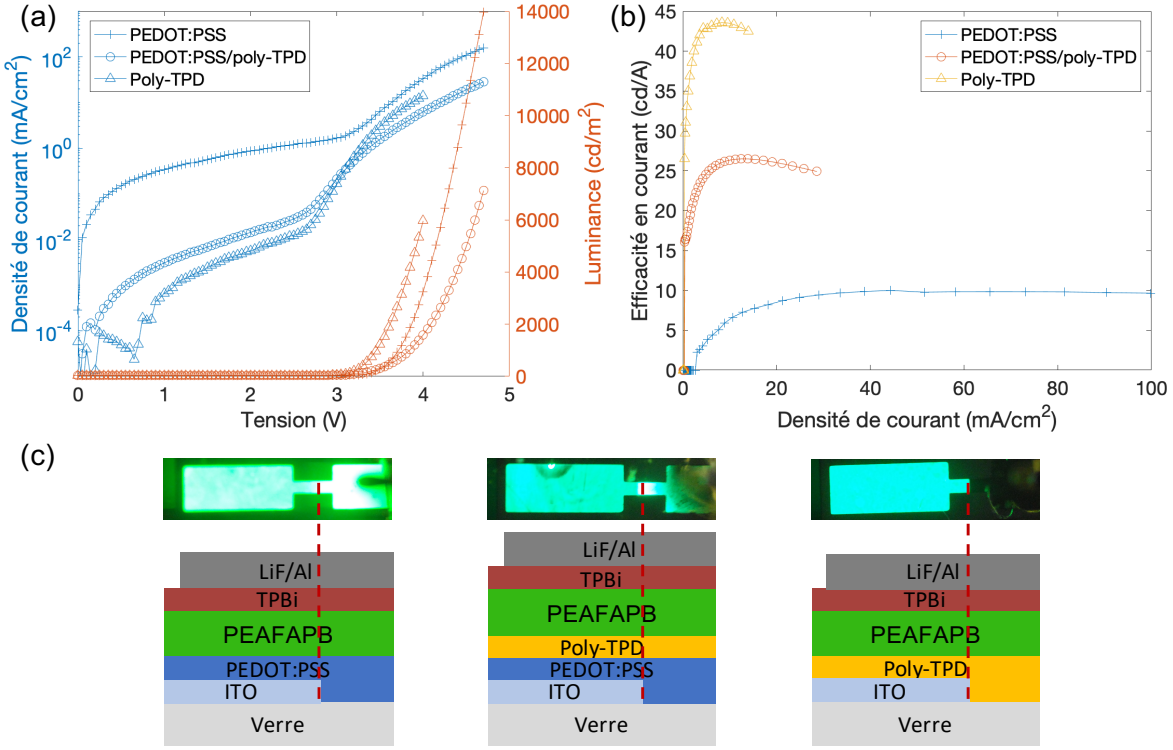


Figure 5.16 – Performances de dispositifs PeLEDs à base de quasi-2D PEAFAPB, en fonction des matériaux utilisés pour le transport des trous : (a) Caractéristique J-V-L ; (b) Efficacité en courant en fonction de la densité de courant ; (c) Photographies des dispositifs en fonctionnement et empilement correspondant, la seule différence étant les matériaux utilisés pour le transport des trous

d'additifs ou un contrôle plus précis des structures quasi-2D. En appliquant les diverses stratégies d'amélioration proposées tout au long de ce manuscrit, il semble donc possible d'égaler voire surpasser ces performances à l'état de l'art sur ce système.

Par ailleurs, sur la Figure 5.16 (c) sont affichées des photographies de dispositifs PeLEDs en fonctionnement, en fonction des matériaux composant l'HTL, les empilements correspondant à chaque dispositif étant aussi représentés. Ces photographies permettent de confirmer les résultats obtenus dans le Chapitre 4, à savoir la conduction importante des charges menant à une émission de lumière hors du motif de l'électrode d'ITO avec le PEDOT:PSS, et la suppression de cette émission inattendue en remplaçant le PEDOT:PSS ou en insérant une couche entre ce polymère et la couche de pérovskite. Il est intéressant de voir que la conduction hors du motif d'ITO ne semble pas totalement stoppée avec la bicouche PEDOT:PSS/poly-TPD : cela pourrait provenir de la diffusion importante des espèces halogénées dans les polymères, qui implique une diffusion à travers toute l'épaisseur de la couche mince (30 nm) de poly-TPD, jusqu'au PEDOT:PSS qui serait alors capable de conduire latéralement une partie des charges hors du motif de l'ITO.

Les spectres d'électroluminescence des dispositifs ont également été mesurés (Figure 5.17). Ceux-ci confirment les observations effectuées sur les spectres de PL, avec un décalage vers le bleu du pic d'émission lorsque le poly-TPD est inséré dans la structure. Les pics d'émission des dispositifs sont situés à 530, 522 et 514 nm pour le PEDOT:PSS seul, le PEDOT:PSS/poly-TPD et le poly-TPD seul, respectivement. Le léger décalage du pic EL de la bicouche comparé au pic PL (Figure 5.13) suggère une interaction entre phases quasi-2D de différentes dimensions, et des transferts d'énergie entre phases pouvant varier en fonction du type d'excitation du matériau émetteur.

TABLEAU 5.2 – Récapitulatif des performances des dispositifs PeLEDs en fonction des matériaux utilisés pour le transport des trous

HTL	V_{seuil} (V)	Luminance max. (cd.m^{-2}) (tension)	Efficacité en courant (cd.A^{-1})		Efficacité en puissance (lm.W^{-1})	
			Moy.	Max.	Moy.	Max.
PEDOT:PSS	3,10	13 980 (4,70 V)	8,77 ± 1,06	10,00	6,44 ± 0,94	7,66
PEDOT:PSS/ poly-TPD	2,85	11 850 (4,80 V)	25,16 ± 1,00	26,49	18,85 ± 0,87	19,92
Poly-TPD	2,85	13 140 (4,00 V)	37,22 ± 5,73	43,60	31,60 ± 4,60	37,40

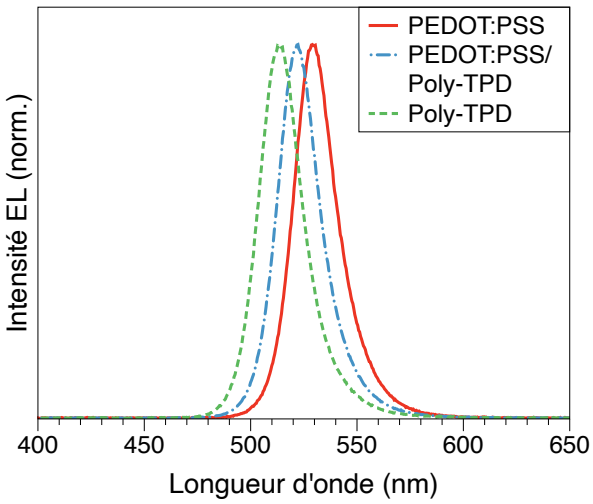


Figure 5.17 – Spectres d'électroluminescence normalisés de dispositifs PeLEDs à base de pérovskite quasi-2D, en fonction des matériaux composant l'HTL

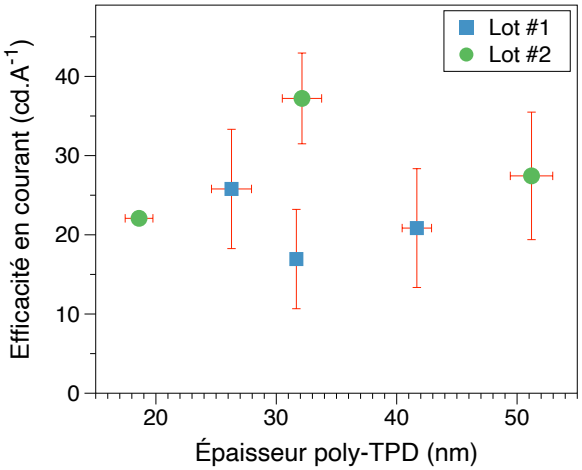


Figure 5.18 – Valeurs moyennes d'efficacité en courant de dispositifs PeLEDs utilisant le poly-TPD comme HTL, en fonction de l'épaisseur de polymère et sur 2 lots d'expérience différents. La variation d'épaisseur a été obtenue en faisant varier la vitesse de rotation du substrat (lot #1) ou la concentration de la solution de poly-TPD (lot #2)

Enfin, l'épaisseur de poly-TPD a été ajustée dans le but d'optimiser l'efficacité des dispositifs. Pour ajuster cette épaisseur, la vitesse de rotation du substrat a été modulée entre 1 500 et 5 000 tr.min^{-1}. Cependant cette variation de vitesse de rotation n'a permis qu'une légère variation de l'épaisseur, de 26 à 42 nm en moyenne. Pour la faire varier plus largement, la concentration en poly-TPD dans son solvant (chlorobenzène) a ainsi été modifiée de 6 à 15 mg.mL^{-1} en gardant la vitesse de rotation constante (3 000 tr.min^{-1}), donnant lieu à une variation d'épaisseur entre 18 et 51 nm. Des dispositifs ont été fabriqués en faisant varier l'épaisseur via ces 2 méthodes, et les valeurs d'efficacités en courant moyennes sont affichées sur la Figure 5.18. Les 2 lots d'expérience révèlent des tendances opposées, indiquant à nouveau des problèmes de reproductibilité entre lots de fabrication. Néanmoins, l'épaisseur optimale semble être aux alentours de 30 nm, avec une efficacité maximum pour les 2 lots de 38,0 cd.A^{-1} (26 nm avec une vitesse de rotation de 5 000 tr.min^{-1} et une concentration de 10 mg.mL^{-1}) et 43,6 cd.A^{-1} (32 nm avec 10 mg.mL^{-1} et 3 000 tr.min^{-1}).

En conclusion, ces résultats préliminaires révèlent une augmentation substantielle de l'efficacité des PeLEDs en remplaçant l'HTL de PEDOT:PSS par une couche mince de poly-TPD. Cette amélioration semble provenir d'une meilleure cristallisation de la pérovskite quasi-2D, favorisée par les interactions avec la couche sous-jacente à la pérovskite représentée par le poly-TPD. Un avantage majeur par rapport à d'autres polymères semi-conducteurs est aussi que la mouillabilité de la couche pérovskite sur ce polymère semble moins affectée par les paramètres extérieurs et donc plus reproductible. Il serait utile de confirmer ces résultats et de comprendre plus précisément la raison de ces performances élevées, notamment avec des mesures transitoires pour déterminer les mécanismes et cinétiques de recombinaisons en utilisant ce poly-TPD.

5.3 Conclusion du chapitre

Dans ce dernier chapitre, nous avons souhaité aborder la question des matériaux et interfaces entourant la couche active de pérovskite. Nous nous sommes rendus compte que la couche de transport de trous avait une importance cruciale, notamment pour les structures directes dans lesquelles la couche de pérovskite est déposée sur l'HTL. En effet, des polymères tels que le TFB ou le PVK ont montré des résultats intéressants dans nos PeLEDs, grâce notamment à un meilleur alignement des niveaux énergétiques avec la couche pérovskite. Cependant, la faible compatibilité de ces matériaux avec la pérovskite en termes de mouillabilité ainsi que les problèmes de reproductibilité ont compliqué la fabrication de dispositifs PeLEDs efficaces et reproductibles avec ces polymères. La suppression de l'interface PEDOT:PSS/pérovskite a également permis l'observation claire d'un quenching de fluorescence due à cette interface. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, des mesures transitoires ont été effectuées, mais n'ont pas permis d'éclaircir ce point. Par contre, ces mesures ont mis en évidence des dynamiques de recombinaisons relativement différentes de celles observées dans la littérature sur des systèmes similaires. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour mieux appréhender les dynamiques de recombinaisons en jeu dans ce système. Enfin, l'exploration d'un polymère supplémentaire, le poly-TPD, a été menée dans l'objectif de remplacer le PEDOT:PSS ou en tous cas de supprimer l'interface PEDOT:PSS/pérovskite. Cette étude a révélé des efficacités de dispositifs relativement élevées avec une HTL de poly-TPD, avec des valeurs maximum de 43,6 cd.A^{-1} et 37,4 lm.W^{-1} relativement prometteuses pour le développement de PeLEDs efficaces. Ce chapitre a ainsi permis de montrer la marge de manoeuvre importante concernant l'amélioration des efficacités de PeLEDs, et la possibilité d'obtenir des dispositifs très efficaces en travaillant sur les interfaces avec la pérovskite et les matériaux d'injection des porteurs. Une perspective possible pourrait être l'utilisation conjuguée de ces HTLs, chaque couche pouvant avoir une fonction différente, telle que l'injection efficace des porteurs ou leur transport, une mouillabilité correcte ou encore une surface favorisant une bonne cristallisation de la pérovskite. En effet, plusieurs articles publiés avec une efficacité élevée (typiquement EQE $> 20\,\%$ dans le rouge et le vert, $> 10\,\%$ dans le bleu) présentent une HTL multiple composée de plusieurs couches parmi le PEDOT:PSS, PVK, TFB ou poly-TPD[36,44,279,283].

36. Takayuki Chiba et al. *Nature Photonics*. P. 681-687, 2018.
44. Yang Liu et al. *Nature Photonics*. P. 760-764, 2019.
279. Lingmei Kong et al. *Nature Communications*. P. 1-8, 2021.
283. Yasser Hassan et al. *Nature*. P. 72-77, 2021.

Conclusion

Ce travail de thèse a été l'occasion d'améliorer la compréhension des diodes électroluminescentes à base de pérovskites (PeLEDs), une technologie peu mature mais en fort développement. La première partie a consisté à optimiser le matériau émissif des PeLEDs, à savoir la couche pérovskite, notamment en modifiant la dimensionnalité de la structure avec la formation de pérovskites quasi-2D de type $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$. Nous avons ainsi montré que l'utilisation de pérovskites quasi-2D était bénéfique pour la fabrication des PeLEDs, mais également que le choix des paramètres de préparation de la couche active (composition, ratios, nature du solvant) et de dépôt (vitesse de rotation, recuit thermique, ajout d'anti-solvant) est crucial pour l'obtention de dispositifs efficaces. Une collaboration avec l'Université de Kyushu (Japon) a aussi permis d'en apprendre davantage sur les facteurs majoritaires influençant les performances des PeLEDs ; une efficacité en courant de 42,0 $cd.A^{-1}$ et une EQE de 9,6 % ont ainsi été obtenues sur les meilleurs dispositifs. Diverses modifications additionnelles de la couche active sont imaginables pour augmenter encore les performances, comme le mélange avec différents cations (notamment le césium) ou avec des précurseurs chlorés ou fluorés pour favoriser la passivation des défauts dans ce matériau.

Les effets de différents paramètres sur les cinétiques de cristallisation de la pérovskite ont également été discutés. Une comparaison de dépôts de films pérovskites sur différentes couches sous-jacentes, verre ou PEDOT:PSS, a mis en lumière une morphologie et une cristallinité différente, avec l'apparition de phases quasi-2D de dimensions variées, et dont l'évolution lors d'une exposition à l'air ambiant est affectée par cette couche sous-jacente. Ces résultats démontrent la nécessité de maîtriser les conditions de préparation de la couche pérovskite. Cela indique également qu'une conception ciblée des couches interfaciales sous-jacentes à la pérovskite permettrait d'ajuster la cristallisation de celle-ci pour optimiser les dispositifs. Par ailleurs, les difficultés de contrôle de l'étape d'anti-solvant, dues à une fenêtre de procédé très étroite, ont été mises en évidence. Cette étape influençant fortement les performances des PeLEDs, il est crucial de la contrôler précisément. Pour cela, un équipement d'injection automatisée d'anti-solvant a été développé, ce qui a permis d'étudier avec finesse l'effet du temps d'ajout de cet anti-solvant sur la morphologie et les performances des dispositifs. L'utilisation de cet équipement a révélé une fenêtre de procédé pour des PeLEDs optimales de l'ordre de 0,5 s, soulignant l'intérêt d'automatiser cette étape. Cependant d'autres difficultés sont apparues, comme l'effet de l'atmosphère en boîte à gants. Des optimisations supplémentaires sont nécessaires concernant cet équipement d'injection automatisée pour surmonter ces difficultés. En outre, il semble possible d'élargir cette fenêtre de procédé, en travaillant notamment sur la nature des solvants de la solution de pérovskite et sur le couple solvant/anti-solvant, point qui pourrait faire l'objet d'études additionnelles.

Ensuite, l'observation d'un comportement singulier d'émission de lumière d'un dispositif composé de la bicouche PEDOT:PSS/pérovskite a permis de révéler le dopage du PEDOT:PSS par la couche active. Il a été démontré que l'émission de lumière hors du motif de l'électrode d'ITO provient d'une diffusion de précurseurs pérovskites dans la couche de PEDOT:PSS, provoquant une augmentation substantielle de sa conductivité électrique de 2 ordres de grandeur, passant de 0,2 à 20 $S.cm^{-1}$. La profondeur de diffusion dans le polymère a été estimée à 150 nm par des mesures de ToF-SIMS, corroborant aussi la diffusion d'espèces dans le PEDOT:PSS. Ce phénomène de diffusion

a été confirmé par l'ajout par ALD d'une fine couche d'oxyde d'aluminium, dont l'insertion entre le PEDOT:PSS et la pérovskite a permis de stopper efficacement la diffusion des espèces dans le polymère. L'effet de la nature de l'halogénure sur la capacité de dopage a également été observé. Ce résultat a été étendu à plusieurs compositions de pérovskites (quasi-2D ou MAPI), à divers grades de PEDOT:PSS et à d'autres matériaux de transport de trous (PTAA, poly-TPD). Enfin, les implications sur les dispositifs optoélectroniques ont été abordées, dévoilant un risque d'estimation erronée des performances des PeLEDs et des cellules solaires pérovskites. Ces implications semblent spécifiques à l'utilisation du PEDOT:PSS dans les dispositifs à base de pérovskite et à sa conductivité élevée. Les dispositifs utilisant des couches de transport de trous présentant des faibles conductivités ne sont pas influencés par ce dopage. Cette étude permet d'améliorer la compréhension des phénomènes à l'interface avec les matériaux pérovskites et devrait profiter au développement de dispositifs pérovskites efficaces. Les résultats de cette étude sont en cours de soumission dans une revue scientifique[273].

La dernière partie de ce manuscrit a été consacrée aux efforts de remplacement du PEDOT:PSS en recherchant un matériau de transport de trous approprié pour la fabrication de LEDs pérovskites efficaces. Les problèmes de reproductibilité concernant la mouillabilité de la pérovskite sur certains matériaux prometteurs (TFB, PVK) ont été évoqués, et l'origine de cette mauvaise reproductibilité n'a jusqu'ici pas été élucidée. Suite à l'observation d'une extinction de fluorescence de la pérovskite variant en fonction de la couche sous-jacente, une étude a également été initiée sur les dynamiques de recombinaison rencontrées dans la pérovskite quasi-2D PEAFAPB étudiée ici et aux interfaces avec les couches adjacentes, avec des mesures de photoluminescence transitoire. Cependant, ces travaux préliminaires nécessitent d'être poursuivis pour acquérir une meilleure compréhension des dynamiques régissant ces matériaux. Enfin, une couche de transport de trous de poly-TPD a été intégrée avec succès dans les dispositifs PeLEDs, entraînant des performances prometteuses. Ainsi, le remplacement du PEDOT:PSS par le poly-TPD a donné lieu à une amélioration d'efficacité d'un facteur supérieur à 4, avec des efficacités en courant et en puissance maximales de 43,6 $cd.A^{-1}$ et 37,4 $lm.W^{-1}$, respectivement. Une poursuite de ces travaux, en optimisant à la fois l'interface poly-TPD/pérovskite et l'équilibre d'injection des charges pourrait être réalisée. Notamment, il serait intéressant de mesurer les mobilités des porteurs de charges et ainsi ajuster les couches d'injection des électrons. Cela devrait aboutir à la production de PeLEDs pouvant concurrencer les technologies de LEDs plus matures.

Dans l'introduction, nous expliquions que l'objectif de ce travail de thèse était de répondre à la question : *Les semi-conducteurs pérovskites ont-ils un futur pour l'émission de lumière ?* Au regard des résultats présentés dans ce manuscrit, il semble tout à fait envisageable de voir apparaître ces matériaux dans les prochaines années dans les dispositifs électroluminescents. Bien que de nombreux défis attendent les chercheurs compte tenu de la faible maturité de cette technologie, les résultats obtenus en 3 ans de recherche permettent d'imaginer un déploiement des LEDs pérovskites dans le commerce. Il restera tout de même à s'assurer de la durée de vie de ces dispositifs. Les PeLEDs étudiées ici souffrent en effet d'une faible stabilité (seulement quelques minutes en fonctionnement), mais les modifications suggérées tout au long du manuscrit devraient permettre de surmonter ce défi. Au-delà de ce projet de thèse, de récents développements publiés dans la littérature démontrent le caractère prometteur de cette technologie : on peut citer par exemple la fabrication de PeLEDs flexibles utilisant une électrode métallique transparente sous forme de grille[284], le développement de PeLEDs transparentes émettant dans le proche infrarouge[285] ou encore la réalisation de PeLEDs sur des surfaces importantes (28 cm^2) avec des méthodes de dépôt grande surface industrielles[286]. Ces résultats suggèrent que les semi-conducteurs pérovskites auront bientôt un rôle à jouer, non seulement pour les cellules solaires mais également dans le domaine des diodes électroluminescentes.

273. Simon SANDREZ et al. *Advanced Electronic Materials* , 2021.
284. Meng LI et al. *Advanced Materials* , 2020.
285. Chenchao XIE et al. *Nature Communications*. P. 1-5, 2020.
286. Shenglong CHU et al. *Nature Communications* , 2021.

Liste des acronymes

2D	Bi-dimensionnel
3D	Tri-dimensionnel
AFM	*Atomic Force Microscopy* : microscopie à force atomique
ALD	*Atomic Layer Deposition* : Dépôt de couches minces atomiques
BAG	Boîte À Gants
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CBM	*Conduction Band Minimum* : minimum de la bande de conduction
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des Rayons X
EEA	*Exciton-Exciton Annihilation* : annihilation exciton-exciton
EIL	*Electron Injection Layer* : couche d'injection des électrons
EL	Électroluminescence
EML	*Emissive Layer* : couche émissive
ETL	*Electron Transport Layer* : couche de transport des électrons
EQE	Efficacité Quantique Externe
FA	Formamidinium
FWHM	*Full Width at Half-Maximum* : largeur à mi-hauteur
GBL	γ-butyrolactone
HIL	*Hole Injection Layer* : couche d'injection des trous
HTL	*Hole Transport Layer* : couche de transport des trous
IPA	Isopropanol
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
J-V-L	(Caractéristique) Densité de courant-Tension-Luminance
LED	*Light-Emitting Diode* : diode électroluminescente
MA	Méthylammonium
NMA	Naphtylméthylammonium
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
OLED	*Organic Light-Emitting Diode* : diode électroluminescente organique
OPV	*Organic PhotoVoltaics* : photovoltaïque organique
PEA	Phenyléthylammonium
PEAFAPB	$PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) de sodium
PeLED	*Perovskite Light-Emitting Diode* : diode électroluminescente pérovskite
PL	Photoluminescence
PLQY	*Photoluminescence Quantum Yield* : rendement quantique de photoluminescence
Poly-TPD	poly(4-butyltriphenylamine)
PTAA	poly(triarylamine)
PVK	poly(N-vinylcarbazole)
QDs	*Quantum Dots* : boîtes quantiques

RMS	*Root Mean Square* : hauteur quadratique moyenne (mesure de la rugosité moyenne)
TFB	co-(4,4'-(N-(4secbutylphenyl)diphenylamine)
ToF-SIMS	*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy* : spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol
TPBi	2,2',2"-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)
TRPL	*Time-Resolved Photoluminescence* : photoluminescence résolue en temps
UPS	*UV Photoelectron Spectroscopie* : spectrométrie photoélectronique UV
VBM	*Valence Band Maximum* : maximum de la bande de valence
WF	*Work Function* : travail de sortie

Bibliographie

[1] International Energy Agency IEA. *Key world energy statistics*. Rapp. tech. International Energy Agency IEA, 2019 (voir p. 3).

[2] *Accelerating the Global Adoption of Energy-efficient lighting - U4E Policy Guide Series*. Rapp. tech. United Nations Environment Programme, 2017 (voir p. 3).

[3] G. Zissis et S Kitsinelis. « State of art on the science and technology of electrical light sources : from the past to the future ». *J. Phys. D : Appl. Phys.* 42, 2009. doi : 10.1088/0022-3727/42/17/173001. (Voir p. 3).

[4] M.F. Gendre. *Two centuries of electric light source innovations*. Rapp. tech. Eindhoven University of Technology, 2003 (voir p. 4).

[5] Nick Holonyak et S F Bevacqua. « Coherent (visible) light emission from Ga(As1-xPx) junctions ». *Applied Physics Letters* 1, p. 82-83, 1962. doi : 10.1063/1.1753706. (Voir p. 4).

[6] Shuji Nakamura, Takashi Mukai et Masayuki Senoh. « Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes ». *Applied Physics Letters* 64, p. 1687-1689, 1994. doi : 10.1063/1.111832. (Voir p. 4).

[7] Peter Kelly-Detwiler. *LEDs Will Get Even More Efficient : Cree Passes 300 Lumens Per Watt*. 2014 (voir p. 4).

[8] John Dulac, Thibaut Abergel et Chiara Delmastro. *Tracking Buildings - Lighting*. 2019 (voir p. 4).

[9] M. Pope, H. P. Kallmann et P. Magnante. « Electroluminescence in Organic Crystals ». *The Journal of Chemical Physics* 38, p. 2042-2043, 1963. doi : 10.1063/1.1733929. (Voir p. 4).

[10] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang et Alan J. Heeger. « Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (CH) ». *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 578-580, 1977. doi : 10.1039/C39770000578. (Voir p. 4).

[11] C Friedli. *Chimie générale pour ingénieur*. Cahiers de chimie. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002. (Voir p. 5).

[12] C. W. Tang et S. A. VanSlyke. « Organic electroluminescent diodes ». *Applied Physics Letters* 51, p. 913-915, 1987. doi : 10.1063/1.98799. (Voir p. 5).

[13] Loïc Chauveau. « Le film souple se fait sa place au soleil ». *Sciences et Avenir*, 2020. (Voir p. 7).

[14] Chr Kn Møller. « Crystal structure and photoconductivity of cæsium plumbohalides ». *Nature* 182, p. 1436, 1958. doi : 10.1038/1821436a0. (Voir p. 8).

[15] J. Paul Attfield, Philip Lightfoot et Russell E. Morris. « Perovskites ». *Dalton Trans.* 44, p. 10541-10542, 2015. doi : 10.1039/C5DT90083B. (Voir pp. 8, 23).

[16] Hyojung Kim, Ji Su Han, Jaeho Choi, Soo Young Kim et Ho Won Jang. « Halide Perovskites for Applications beyond Photovoltaics ». *Small Methods* 1700310, p. 1-20, 2018. doi : 10.1002/smtd.201700310. (Voir p. 8).

[17] M Era, S Morimoto, T Tsutsui et S Saito. « Organic - inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C6H5C2H4NH3) 2PbI4 ». *Applied Physics Letters* 65, p. 676-678, 2014. doi : 10.1063/1.112265. (Voir p. 8).

[18] X. Hong, T. Ishihara et A.V. Nurmikko. « Photoconductivity and electroluminescence in lead iodide based natural quantum well structures ». *Solid State Communications* 84, p. 657 -661, 1992. doi : https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90210-Z. (Voir p. 8).

[19] Konstantinos CHONDROUDIS et David B. MITZI. « Electroluminescence from an Organic-Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers ». *Chemistry of Materials* 11, p. 3028-3030, 1999. DOI : 10.1021/cm990561t. (Voir pp. 8, 10).

[20] Michael GRAETZEL. « Dye-Sensitized Solar Cells ». *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* 4, p. 145-153, 2003. DOI : 10.1016/S1389-5567(03)00026-1. (Voir p. 8).

[21] Akihiro KOJIMA, Kenjiro TESHIMA, Yasuo SHIRAI et Tsutomu MIYASAKA. « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells ». *Journal of the American Chemical Society* 131, p. 6050-6051, 2009. DOI : 10.1021/ja809598r. (Voir pp. 8, 112).

[22] 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 et Nam-Gyu PARK. « Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% ». *Scientific Reports* 2, p. 591, 2012. (Voir p. 9).

[23] Michael M. LEE, Joël TEUSCHER, Tsutomu MIYASAKA, Takurou N. MURAKAMI et Henry J. SNAITH. « Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites ». *Science* 338, p. 643-647, 2012. DOI : 10.1126/science.1228604. eprint : https://science.sciencemag.org/content/338/6107/643.full.pdf. (Voir p. 9).

[24] National Renewable Energy LABORATORY. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. DOI : https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (voir p. 9).

[25] He TANG, Shengsheng HE et Chuangwei PENG. « A Short Progress Report on High-Efficiency Perovskite Solar Cells ». *Nanoscale Research Letters* 12, 2017. DOI : 10.1186/s11671-017-2187-5. (Voir p. 9).

[26] Martin A. GREEN, Yoshihiro HISHIKAWA, Ewan D. DUNLOP, Dean H. LEVI, Jochen HOHL-EBINGER, Masahiro YOSHITA et Anita W.Y. HO-BAILLIE. « Solar cell efficiency tables (Version 53) ». *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 27, p. 3-12, 2019. DOI : 10.1002/pip.3102. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pip.3102. (Voir p. 9).

[27] Antonia ROETGER. *World record : Efficiency of perovskite silicon tandem solar cell jumps to 29.15%*. 2020 (voir p. 9).

[28] OXFORDPV. *Oxford PV hits new world record for solar cell*. 2020 (voir p. 9).

[29] Andy EXTANCE. « Perovskites on trial ». *Nature* 570, p. 429-432, 2019. (Voir pp. 9, 38).

[30] Zhi-kuang TAN, Reza Saberi MOGHADDAM, May Ling LAI, Pablo DOCAMPO, Ruben HIGLER, Felix DESCHLER, Michael PRICE, Aditya SADHANALA, Luis M PAZOS, Dan CREDGINGTON, Fabian HANUSCH, Thomas BEIN, Henry J SNAITH et Richard H FRIEND. « Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite ». *Nature Nanotechnology*, p. 1-6, 2014. DOI : 10.1038/nnano.2014.149. (Voir p. 10).

[31] Himchan CHO, Su-hun JEONG, Min-ho PARK, Young-hoon KIM, Christoph WOLF, Chang-lyoul LEE, Jin Hyuck HEO, Aditya SADHANALA, Nosoung MYOUNG, Seunghyup YOO, Sang Hyuk IM, Richard H FRIEND et Tae-woo LEE. « Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes ». *Science* 350, p. 1222-1226, 2015. (Voir pp. 10, 27, 40, 42, 44, 64, 65, 75).

[32] Luciana C SCHMIDT, Antonio PERTEGÁS, Soranyel GONZÁLEZ-CARRERO, Olga MALINKIEWICZ, Said AGOURAM, Guillermo MÍNGUEZ ESPALLARGAS, Henk J BOLINK, Raquel E GALIAN et Julia PÉREZ-PRIETO. « Nontemplate Synthesis of CH3NH3PbBr3 Perovskite Nanoparticles ». *Journal of the American Chemical Society* 136, p. 850-853, 2014. DOI : 10.1021/ja4109209. (Voir pp. 11, 46).

[33] Young-hoon KIM, Himchan CHO, Jin Hyuck HEO, Tae-sik KIM, Nosoung MYOUNG, Chang-lyoul LEE, Sang Hyuk IM et Tae-woo LEE. « Multicolored Organic / Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes ». *Advanced Materials* 27, p. 1248-1254, 2015. DOI : 10.1002/adma.201403751. (Voir p. 11).

[34] Guangru LI, Florencia WISNIVESKY, Rocca RIVAROLA, Nathaniel J L K DAVIS, Sai BAI, Tom C JELLICOE, Francisco DE PEÑA, Shaocong HOU, Caterina DUCATI, Feng GAO, Richard H FRIEND, Neil C GREENHAM et Zhi-kuang TAN. « Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light- Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method ». *Advanced Materials*, 2016. DOI : 10.1002/adma.201600064. (Voir pp. 11, 48).

[35] Xin Yu CHIN, Ajay PERUMAL, Annalisa BRUNO, Natalia YANTARA, Sjoerd VELDHUIS, Laura MARTINEZ-SARTI, Bevita CHANDRAN, Vladimir S. CHIRVONY, Shu-Zee Alencious LO, Jinkyu SO, Cesare SOCI, Michael GRÄTZEL, Henk J. BOLINK, Nripan MATHEWS et Subodh Gautam MHAISALKAR. « Self-assembled Hierarchical Nanostructured Perovskites Enable Highly Efficient LEDs via Energy Cascade ». *Energy & Environmental Science*, 2018. DOI : 10.1039/C8EE00293B. (Voir pp. 11, 48).

[36] Takayuki CHIBA, Yukihiro HAYASHI, Hinako EBE, Keigo HOSHI, Jun SATO, Shugo SATO, Yong Jin PU, Satoru OHISA et Junji KIDO. « Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices ». *Nature Photonics* 12, p. 681-687, 2018. DOI : 10.1038/s41566-018-0260-y. (Voir pp. 11, 48, 143, 150).

[37] 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 et Edward H. SARGENT. « Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes ». *Nature Nanotechnology* 11, p. 872-877, 2016. DOI : 10.1038/nnano.2016.110. (Voir pp. 11, 30, 46, 78).

[38] 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 et Wei HUANG. « Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells ». *Nature Photonics*, p. 1-7, 2016. DOI : 10.1038/nphoton.2016.185. (Voir pp. 11, 30, 78).

[39] Xiaolei YANG, Xingwang ZHANG, Jinxiang DENG, Zema CHU, Qi JIANG, Junhua MENG, Pengyang WANG, Liuqi ZHANG, Zhigang YIN et Jingbi YOU. « Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation ». *Nature Communications* 9, p. 2-9, 2018. DOI : 10.1038/s41467-018-02978-7. (Voir pp. 12, 44, 66, 68-70, 77, 80, 82, 93, 107, 136, 146).

[40] Baodan ZHAO, Sai BAI, Vincent KIM, Robin LAMBOLL, Ravichandran SHIVANNA, Florian AURAS, Johannes M RICHTER, Le YANG, Linjie DAI, Mejd ALSARI, Xiao-jian SHE, Lusheng LIANG, Jiangbin ZHANG, Samuele LILLIU, Peng GAO, Henry J SNAITH, Jianpu WANG, Neil C GREENHAM, Richard H FRIEND et Dawei DI. « High-efficiency perovskite-polymer bulk heterostructure light-emitting diodes ». *Nature Photonics*, p. 1-10, 2018. arXiv : 1804.09785. (Voir pp. 12, 105).

[41] Jizhong SONG, Jianhai LI, Xiaoming LI, Leimeng XU, Yuhui DONG et Haibo ZENG. « Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX 3) ». *Advanced Materials* 27, p. 7162-7167, 2015. DOI : 10.1002/adma.201502567. (Voir p. 12).

[42] Jun PAN, Li Na QUAN, Yongbiao ZHAO, Wei PENG, Banavoth MURALI, Smritakshi P. SARMAH, Mingjian YUAN, Lutfan SINATRA, Noktan M. ALYAMI, Jiakai LIU, Emre YASSITEPE, Zhenyu YANG, Oleksandr VOZNYY, Riccardo COMIN, Mohamed N. HEDHILI, Omar F. MOHAMMED, Zheng Hong LU, Dong Ha KIM, Edward H. SARGENT et Osman M. BAKR. « Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering ». *Advanced Materials* 28, p. 8718-8725, 2016. DOI : 10.1002/adma.201600784. (Voir pp. 12, 48).

[43] Parth VASHISHTHA, Michael NG, Sunil B. SHIVARUDRAIAH et Jonathan E. HALPERT. « High Efficiency Blue and Green Light-Emitting Diodes Using Ruddlesden-Popper Inorganic Mixed Halide Perovskites with Butylammonium Interlayers ». *Chemistry of Materials* 31, p. 83-89, 2018. DOI : 10.1021/acs.chemmater.8b02999. (Voir p. 12).

[44] Yang LIU, Jieyuan CUI, Kai DU, He TIAN, Zhuofei HE, Qiaohui ZHOU, Zhaoliang YANG, Yunzhou DENG, Dong CHEN, Xiaobing ZUO, Yang REN, Liang WANG, Haiming ZHU, Baodan ZHAO, Dawei DI, Jianpu WANG, Richard H. FRIEND et Yizheng JIN. « Efficient blue light-emitting diodes based on quantum-confined bromide perovskite nanostructures ». *Nature Photonics* 13, p. 760-764, 2019. DOI : 10.1038/s41566-019-0505-4. (Voir pp. 12, 150).

[45] Qi WANG, Xiaoming WANG, Zhi YANG, Ninghao ZHOU, Yehao DENG, Peter RUDD, Andrew MORAN, Yanfa YAN et Jinsong HUANG. « Efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes via photoluminescence enhancement ». *Nature Communications*, 2019. DOI : 10.1038/s41467-019-13580-w. (Voir pp. 12, 66).

[46] Kebin LIN, Jun XING, Li Na QUAN, F. Pelayo García de ARQUER, Xiwen GONG, Jianxun LU, Liqiang XIE, Weijie ZHAO, Di ZHANG, Chuanzhong YAN, Wenqiang LI, Xinyi LIU, Yan LU, Jeffrey KIRMAN, Edward H. SARGENT, Qihua XIONG et Zhanhua WEI. « Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent ». *Nature* 562, p. 245-248, 2018. DOI : 10.1038/s41586-018-0575-3. (Voir pp. 12, 71, 107).

[47] Yu CAO, Nana WANG, He TIAN, Jingshu GUO, Yingqiang WEI, Hong CHEN, Yanfeng MIAO, Wei ZOU, Kang PAN, Yarong HE, Hui CAO, You KE, Mengmeng XU, Ying WANG, Ming YANG, Kai DU, Zewu FU, Decheng KONG, Daoxin DAI, Yizheng JIN, Gongqiang LI, Hai LI, Qiming PENG, Jianpu WANG et Wei HUANG. « Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures ». *Nature* 562, p. 249-253, 2018. DOI : 10.1038/s41586-018-0576-2. (Voir pp. 12, 44, 133).

[48] Yang SHEN, Li-peng CHENG, Yan-qing LI, Wei LI, Jing-de CHEN et Shuit-tong LEE. « High-Efficiency Perovskite Light-Emitting Diodes with Synergetic Outcoupling Enhancement ». *Advanced Materials* 31, p. 1-8, 2019. DOI : 10.1002/adma.201901517. (Voir p. 12).

[49] Zhibin FANG, Wenjing CHEN, Yongliang SHI, Jin ZHAO, Shenglong CHU, Ji ZHANG et Zhengguo XIAO. « Dual Passivation of Perovskite Defects for Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 20% ». *Advanced Functional Materials* 30, p. 1-9, 2020. DOI : 10.1002/adfm.201909754. (Voir pp. 12, 143).

[50] Weidong XU, Qi HU, Sai BAI, Chunxiong BAO, Yanfeng MIAO, Zhongcheng YUAN, Tetiana BORZDA, Alex J BARKER, Elizaveta TYUKALOVA, Zhangjun HU, Maciej KAWECKI, Heyong WANG, Zhibo YAN, Xianjie LIU, Xiaobo SHI, Kajsa UVDAL, Mats FAHLMAN, Wenjing ZHANG, Martial DUCHAMP, Junming LIU, Annamaria PETROZZA, Jianpu WANG, Li-min LIU, Wei HUANG et Feng GAO. « Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes ». *Nature Photonics*, 2019. DOI : 10.1038/s41566-019-0390-x. (Voir pp. 12, 44, 133).

[51] Yitong DONG, Ya Kun WANG, Fanglong YUAN, Andrew JOHNSTON, Yuan LIU, Dongxin MA, Min Jae CHOI, Bin CHEN, Mahshid CHEKINI, Se Woong BAEK, Laxmi Kishore SAGAR, James FAN, Yi HOU, Mingjian WU, Seungjin LEE, Bin SUN, Sjoerd HOOGLAND, Rafael QUINTERO-BERMUDEZ, Hinako EBE, Petar TODOROVIC, Filip DINIC, Peicheng LI, Hao Ting KUNG, Makhsud I. SAIDAMINOV, Eugenia KUMACHEVA, Erdmann SPIECKER, Liang Sheng LIAO, Oleksandr VOZNYY, Zheng Hong LU et Edward H. SARGENT. « Bipolar-shell resurfacing for blue LEDs based on strongly confined perovskite quantum dots ». *Nature Nanotechnology* 15, p. 668-674, 2020. DOI : 10.1038/s41565-020-0714-5. (Voir p. 12).

[52] Young Hoon KIM, Sungjin KIM, Arvin KAKEKHANI, Jinwoo PARK, Jaehyeok PARK, Yong Hee LEE, Hengxing XU, Satyawan NAGANE, Robert B. WEXLER, Dong Hyeok KIM, Seung Hyeon JO, Laura MARTÍNEZ-SARTI, Peng TAN, Aditya SADHANALA, Gyeong Su PARK, Young Woon KIM, Bin HU, Henk J. BOLINK, Seunghyup YOO, Richard H. FRIEND, Andrew M. RAPPE et Tae Woo LEE. « Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes ». *Nature Photonics*, 2021. DOI : 10.1038/s41566-020-00732-4. (Voir pp. 12, 71).

[53] A M FOX. *Optical Properties of Solids*. Oxford master series in condensed matter physics. Oxford University Press, 2001. (Voir p. 16).

[54] Katelyn P. GOETZ, Alexander D. TAYLOR, Fabian PAULUS et Yana VAYNZOF. « Shining Light on the Photoluminescence Properties of Metal Halide Perovskites ». *Advanced Functional Materials* 30, 2020. DOI : 10.1002/adfm.201910004. (Voir p. 19).

[55] Michael B. JOHNSTON et Laura M. HERZ. « Hybrid Perovskites for Photovoltaics : Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies ». *Accounts of Chemical Research* 49, p. 146-154, 2016. DOI : 10.1021/acs.accounts.5b00411. (Voir pp. 19, 20).

[56] T GUSTAVSSON et J.-C MIALOCQ. « Spectroscopie de fluorescence résolue en temps ». In : *Hal*. 2007. P. 27. (Voir p. 21).

[57] Xiao Bo SHI, Yuan LIU, Zhongcheng YUAN, Xiao Ke LIU, Yanfeng MIAO, Jianpu WANG, Simone LENK, Sebastian REINEKE et Feng GAO. « Optical Energy Losses in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes ». *Advanced Optical Materials* 6, p. 1-7, 2018. DOI : 10.1002/adom.201800667. (Voir p. 22).

[58] Yan-fang CHEN. « Investigation of interfacial and bulk physical properties of hybrid perovskite-based devices ». Theses. Université de Bordeaux, 2017. (Voir pp. 23, 35-37).

[59] V M GOLDSCHMIDT. « Die Gesetze der Krystallochemie ». *Naturwissenschaften* 14, p. 477-485, 1926. DOI : 10.1007/BF01507527. (Voir p. 23).

[60] Chonghe LI, Kitty Chi Kwan SOH et Ping WU. « Formability of ABO3 perovskites ». *Journal of Alloys and Compounds* 372, p. 40-48, 2004. DOI : 10.1016/j.jallcom.2003.10.017. (Voir p. 23).

[61] Zhen LI, Mengjin YANG, Ji Sang PARK, Su Huai WEI, Joseph J. BERRY et Kai ZHU. « Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor : Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys ». *Chemistry of Materials* 28, p. 284-292, 2016. DOI : 10.1021/acs.chemmater.5b04107. (Voir p. 24).

[62] W. TRAVIS, E. N.K. GLOVER, H. BRONSTEIN, D. O. SCANLON et R. G. PALGRAVE. « On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites : A revised system ». *Chemical Science* 7, p. 4548-4556, 2016. DOI : 10.1039/c5sc04845a. (Voir p. 24).

[63] Mathilde BOUCHARD. « Pérovskites halogénées AMX3 : synthèse , substitution cationique et étude structurale ». Thèse de doct. Grenoble Alpes, 2018. (Voir pp. 24, 27).

[64] Linus PAULING. « THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS ». *Journal of the American Chemical Society* 51, p. 1010-1026, 1929. DOI : 10.1021/ja01379a006. (Voir p. 24).

[65] Thierry PAUPORTÉ. « Cellules solaires à base de pérovskites hybrides ». *Technique de l'Ingénieur* 33, 2016. (Voir pp. 24, 26).

[66] Emily C. SCHUELLER, Geneva LAURITA, Douglas H. FABINI, Constantinos C. STOUMPOS, Mercouri G. KANATZIDIS et Ram SESHADRI. « Crystal Structure Evolution and Notable Thermal Expansion in Hybrid Perovskites Formamidinium Tin Iodide and Formamidinium Lead Bromide ». *Inorganic Chemistry* 57, p. 695-701, 2018. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.7b02576. (Voir p. 24).

[67] Naeimeh TORABI, Abbas BEHJAT, Yinhua ZHOU, Pablo DOCAMPO, Ryan J. STODDARD, Hugh W. HILLHOUSE et Tayebeh AMERI. « Progress and challenges in perovskite photovoltaics from single- to multi-junction cells ». *Materials Today Energy* 12, p. 70-94, 2019. DOI : 10.1016/j.mtener.2018.12.009. (Voir p. 25).

[68] Constantinos C. STOUMPOS, Christos D. MALLIAKAS et Mercouri G. KANATZIDIS. « Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations : Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties ». *Inorganic Chemistry* 52, p. 9019-9038, 2013. DOI : 10.1021/ic401215x. (Voir p. 25).

[69] Xingshu SUN, Reza ASADPOUR, Wanyi NIE, Aditya D. MOHITE et Muhammad Ashraful ALAM. « A Physics-Based Analytical Model for Perovskite Solar Cells ». *IEEE Journal of Photovoltaics* 5, p. 1389-1394, 2015. DOI : 10.1109/JPHOTOV.2015.2451000. (Voir p. 25).

[70] Valerio SARRITZU, Nicola SESTU, Daniela MARONGIU, Xueqing CHANG, Qingqian WANG, Sofia MASI, Silvia COLELLA, Aurora RIZZO, Agnieszka GOCALINSKA, Emanuele PELUCCHI, Maria Laura MERCURI, Francesco QUOCHI, Michele SABA, Andrea MURA et Giovanni BONGIOVANNI. « Direct or Indirect Bandgap in Hybrid Lead Halide Perovskites ? » *Advanced Optical Materials* 6, p. 1-8, 2018. DOI : 10.1002/adom.201701254. (Voir p. 25).

[71] Edoardo MOSCONI, Anna AMAT, Md. K NAZEERUDDIN, Michael GRÄTZEL et Filippo DE ANGELIS. « First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications ». *The Journal of Physical Chemistry C* 117, p. 13902-13913, 2013. DOI : 10.1021/jp4048659. (Voir p. 25).

[72] Stefaan DE WOLF, Jakub HOLOVSKY, Soo-Jin MOON, Philipp LÖPER, Bjoern NIESEN, Martin LEDINSKY, Franz-Josef HAUG, Jun-Ho YUM et Christophe BALLIF. « Organometallic Halide Perovskites : Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, p. 1035-1039, 2014. DOI : 10.1021/jz500279b. (Voir p. 25).

[73] Wan-Jian YIN, Tingting SHI et Yanfa YAN. « Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance ». *Advanced Materials* 26, p. 4653-4658, 2014. DOI : 10.1002/adma.201306281. (Voir p. 25).

[74] Somayeh GHOLIPOUR et Michael SALIBA. « Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials ». In : *Micro and Nanotechnologies*. Elsevier Inc., 2020. Chap. 1 - Bandgap tuning and compositional exchange for lead halide perovskite materials, p. 1-22. DOI : 10.1016/b978-0-12-814727-6.00001-3. (Voir p. 25).

[75] Matthias JAHNEL, Beatrice BEYER, Michael THOMSCHKE, Karsten FEHSE, Felix KRUJATZ et Karl LEO. « Narrow bandwidth top-emitting OLEDs designed for rhodamine 6G excitation in biological sensing applications ». *Electronics* 4, p. 982-994, 2015. DOI : 10.3390/electronics4040982. (Voir p. 26).

[76] Young-hoon KIM, Himchan CHO et Tae-woo LEE. « Metal halide perovskite light emitters ». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 113, p. 11694-11702, 2016. DOI : 10.1073/pnas.1607471113. (Voir pp. 26, 43, 47).

[77] Loredana PROTESESCU, Sergii YAKUNIN, Maryna I BODNARCHUK, Franziska KRIEG, Riccarda CAPUTO, Christopher H HENDON, Ruo Xi YANG, Aron WALSH et Maksym V KOVALENKO. « Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX 3 , X = Cl, Br, and I) : Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut ». *Nano Letters* 15, p. 3692-3696, 2015. DOI : 10.1021/nl5048779. (Voir pp. 26, 46, 47).

[78] Lu ZHANG, Yucheng LIU, Zhou YANG et Shengzhong FRANK. « Two dimensional metal halide perovskites : Promising candidates for light-emitting diodes ». *Journal of Energy Chemistry* 37, p. 97-110, 2019. DOI : 10.1016/j.jechem.2018.12.005. (Voir p. 26).

[79] Michael GRÄTZEL. « The light and shade of perovskite solar cells ». *Nature Materials* 13, p. 838-842, 2014. DOI : 10.1038/nmat4065. (Voir p. 27).

[80] Samuel D STRANKS, Robert L Z HOYE, Dawei DI, Richard H FRIEND et Felix DESCHLER. « The Physics of Light Emission in Halide Perovskite Devices ». *Advanced Materials* 1803336, p. 1-11, 2018. DOI : 10.1002/adma.201803336. (Voir pp. 27, 33).

[81] Riley E BRANDT, Vladan STEVANOVIĆ, David S GINLEY et Tonio BUONASSISI. « Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes : beyond hybrid lead halide perovskites ». *MRS Communications* 5, p. 265-275, 2015. DOI : 10.1557/mrc.2015.26. (Voir p. 27).

[82] Maksym V KOVALENKO, Loredana PROTESESCU et Maryna I BODNARCHUK. « Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals ». *Science* 358, p. 745-750, 2017. (Voir pp. 27, 28, 33, 47).

[83] Seungjin LEE, Da Bin KIM, Jae Choul YU, Chung Hyeon JANG, Jong Hyun PARK, Bo Ram LEE et Myoung Hoon SONG. « Versatile Defect Passivation Methods for Metal Halide Perovskite Materials and their Application to Light-Emitting Devices ». *Advanced Materials* 1805244, p. 1-17, 2019. DOI : 10.1002/adma.201805244. (Voir p. 27).

[84] Wentao BI, Xin HUANG, Yang TANG, Huan LIU, Pengcheng JIA, Ke YU, Yufeng HU et Zhidong LOU. « High-performance light-emitting diode with poly(ethylene oxide) passivated quasi two dimensional perovskite emitting layer ». *Organic Electronics* 63, p. 216-221, 2018. DOI : 10.1016/j.orgel.2018.09.024. (Voir pp. 27, 66).

[85] Young-hoon KIM, Joo Sung KIM et Tae-woo LEE. « Strategies to Improve Luminescence Efficiency of Metal-Halide Perovskites and Light-Emitting Diodes ». *Advanced Materials* 1804595, p. 1-28, 2018. DOI : 10.1002/adma.201804595. (Voir pp. 28, 44, 48).

[86] Ferdinand LEDEE. « Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière ». Thèse de doct. Université Paris-Saclay, 2018. (Voir p. 29).

[87] Lu CHENG, Tao JIANG, Yu CAO, Chang YI, Nana WANG, Wei HUANG et Jianpu WANG. « Multiple-Quantum-Well Perovskites for High-Performance Light-Emitting Diodes ». *Advanced Materials* 1904163, p. 1-9, 2019. DOI : 10.1002/adma.201904163. (Voir pp. 30, 31, 46).

[88] Teruya ISHIHARA, Jun TAKAHASHI et Takenari GOTO. « Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors (CnH2n+1NH3)2PbI4 ». *Phys. Rev. B* 42, p. 11099-11107, 1990. DOI : 10.1103/PhysRevB.42.11099. (Voir p. 30).

[89] Tze Chien SUM, Marcello RIGHETTO et Swee Sien LIM. « Quo vadis, perovskite emitters ? » *The Journal of Chemical Physics* 152, 2020. DOI : 10.1063/1.5132366. (Voir pp. 30, 31).

[90] Ping CHEN, Yan MENG, Mahshid AHMADI, Qiming PENG, Chunhong GAO, Long XU, Ming SHAO, Zuhong XIONG et Bin HU. « Charge-transfer versus energy-transfer in quasi-2D perovskite light-emitting diodes ». *Nano Energy* 50, p. 615-622, 2018. DOI : 10.1016/j.nanoen.2018.06.008. (Voir p. 30).

[91] Zhengguo XIAO, Ross A KERNER, Lianfeng ZHAO, Nhu L TRAN, Kyung Min LEE, Tae-wook KOH, Gregory D SCHOLES et Barry P RAND. « Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites ». *Nature Photonics*, p. 1-8, 2017. DOI : 10.1038/nphoton.2016.269. (Voir pp. 30, 73, 136).

[92] Laura M. HERZ. « Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites : Fundamental Mechanisms and Limits ». *ACS Energy Letters* 2, p. 1539-1548, 2017. DOI : 10.1021/acsenergylett.7b00276. (Voir p. 31).

[93] Zhibin WANG, Fuzhi WANG, Wenda SUN, Ruihao NI, Siqian HU, Jiyan LIU, Bing ZHANG, Ahmed ALSAED, Tasawar HAYAT et Zhan'ao TAN. « Manipulating the Trade-off Between Quantum Yield and Electrical Conductivity for High-Brightness Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes ». *Advanced Functional Materials* 28, p. 1804187, 2018. DOI : 10.1002/adfm.201804187. (Voir p. 31).

[94] G GRANCINI, C ROLDÁN-CARMONA, I ZIMMERMANN, E MOSCONI, X LEE, D MARTINEAU, S NARBEY, F OSWALD, F DE ANGELIS, M GRAETZEL et Mohammad Khaja NAZEERUDDIN. « One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering ». *Nature Communications* 8, p. 15684, 2017. DOI : 10.1038/ncomms15684. (Voir p. 31).

[95] 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 et Michael GRÄTZEL. « Cesium-containing triple cation perovskite solar cells : improved stability, reproducibility and high efficiency ». *Energy Environ. Sci.* 9, p. 1989-1997, 2016. DOI : 10.1039/C5EE03874J. (Voir pp. 32, 43, 83).

[96] Duyen H CAO, Constantinos C STOUMPOS, Omar K FARHA, Joseph T HUPP et Mercouri G KANATZIDIS. « 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications ». *Journal of the American Chemical Society* 137, p. 7843-7850, 2015. DOI : 10.1021/jacs.5b03796. (Voir p. 32).

[97] 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 et Edward H SARGENT. « Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites ». *Journal of the American Chemical Society* 138, p. 2649-2655, 2016. DOI : 10.1021/jacs.5b11740. (Voir p. 32).

[98] Himchan CHO, Young-hoon KIM, Christoph WOLF, Hyeon-dong LEE et Tae-woo LEE. « Improving the Stability of Metal Halide Perovskite Materials and Light-Emitting Diodes ». *Advanced Materials* 1704587, p. 1-24, 2018. DOI : 10.1002/adma.201704587. (Voir p. 33).

[99] Bryan R WYGANT, Alexandre Z YE, Andrei DOLOCAN, Quyen VU, David M ABBOT, C Buddie MULLINS, David M ABBOTT et C Buddie MULLINS. « Probing the Degradation Chemistry and Enhanced Stability of 2D Organolead Halide Perovskites ». *Journal of the American Chemical Society* 141, p. 18170-18181, 2019. DOI : 10.1021/jacs.9b08895. (Voir pp. 33, 90).

[100] Qingxia FU, Xianglan TANG, Bin HUANG, Ting HU, Licheng TAN, Lie CHEN et Yiwang CHEN. « Recent Progress on the Long-Term Stability of Perovskite Solar Cells ». *Advanced Science* 5, p. 1-17, 2018. DOI : 10.1002/advs.201700387. (Voir p. 33).

[101] Qi DONG, Lei LEI, Juliana MENDES et Franky SO. « Operational stability of perovskite light emitting diodes ». *Journal of Physics : Materials* 3, p. 012002, 2020. DOI : 10.1088/2515-7639/ab60c4. (Voir p. 33).

[102] Min CHEN, Ming-gang JU, Alexander D CARL, Min CHEN, Ming-gang JU, Alexander D CARL, Yingxia ZONG, Ronald L GRIMM et Jiajun GU. « Cesium Titanium (IV) Bromide Thin Films Based Stable Lead-free Perovskite Solar Cells ». *Joule* 2, p. 1-13, 2018. DOI : 10.1016/j.joule.2018.01.009. (Voir p. 33).

[103] Hongyan LIANG, Fanglong YUAN, Andrew JOHNSTON, Congcong GAO, Hitarth CHOUBISA, Yuan GAO, Ya Kun WANG, Laxmi Kishore SAGAR, Bin SUN, Peicheng LI, Golam BAPPI, Bin CHEN, Jun LI, Yunkun WANG, Yitong DONG, Dongxin MA, Yunan GAO, Yongchang LIU, Mingjian YUAN, Makhsud I. SAIDAMINOV, Sjoerd HOOGLAND, Zheng Hong LU et Edward H. SARGENT. « High Color Purity Lead-Free Perovskite Light-Emitting Diodes via Sn Stabilization ». *Advanced Science* 7, 2020. DOI : 10.1002/advs.201903213. (Voir p. 33).

[104] Jia SUN, Jeehye YANG, Jong Ik LEE, Jeong Ho CHO et Moon Sung KANG. « Lead-Free Perovskite Nanocrystals for Light-Emitting Devices ». *Journal of Physical Chemistry Letters* 9, p. 1573-1583, 2018. DOI : 10.1021/acs.jpclett.8b00301. (Voir p. 33).

[105] Zonglong ZHU, Chu-Chen CHUEH, Nan LI, Chengyi MAO et Alex K.-Y. JEN. « Realizing Efficient Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells via a Sequential Deposition Route ». *Advanced Materials* 30, p. 1703800, 2018. DOI : 10.1002/adma.201703800. (Voir p. 33).

[106] Dianxing JU, Yangyang DANG, Zonglong ZHU, Hongbin LIU, Chu-Chen CHUEH, Xiaosong LI, Lei WANG, Xiaobo HU, Alex K.-Y. JEN et Xutang TAO. « Tunable Band Gap and Long Carrier Recombination Lifetime of Stable Mixed CH3NH3PbxSn1–xBr3 Single Crystals ». *Chemistry of Materials* 30, p. 1556-1565, 2018. DOI : 10.1021/acs.chemmater.7b04565. (Voir p. 33).

[107] Shuai GU, Renxing LIN, Qiaolei HAN, Yuan GAO, Hairen TAN et Jia ZHU. « Tin and Mixed Lead–Tin Halide Perovskite Solar Cells : Progress and their Application in Tandem Solar Cells ». *Advanced Materials* n/a, p. 1907392, 2020. DOI : 10.1002/adma.201907392. (Voir p. 33).

[108] Michael SALIBA, Juan Pablo CORREA-BAENA, Christian M. WOLFF, Martin STOLTERFOHT, Nga PHUNG, Steve ALBRECHT, Dieter NEHER et Antonio ABATE. « How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures ». *Chemistry of Materials* 30, p. 4193-4201, 2018. DOI : 10.1021/acs.chemmater.8b00136. (Voir pp. 34, 97, 104).

[109] Henry J SNAITH. « The perils of solar cell efficiency measurements ». *Nature Photonics* 6, p. 337-340, 2012. DOI : 10.1038/nphoton.2012.119. (Voir p. 34).

[110] Jeffrey A CHRISTIANS, Joseph S MANSER et Prashant V KAMAT. « Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of Making Bad Cells Look Good ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, p. 852-857, 2015. DOI : 10.1021/acs.jpclett.5b00289. (Voir p. 34).

[111] Miguel ANAYA, Barry P. RAND, Russell J. HOLMES, Dan CREDGINGTON, Henk J. BOLINK, Richard H. FRIEND, Jianpu WANG, Neil C. GREENHAM et Samuel D. STRANKS. « Best practices for measuring emerging light-emitting diode technologies ». *Nature Photonics* 13, p. 818-821, 2019. DOI : 10.1038/s41566-019-0543-y. (Voir p. 34).

[112] Sebastian SCHOLZ, Denis KONDAKOV, Björn LÜSSEM et Karl LEO. « Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices ». *Chemical Reviews* 115, p. 8449-8503, 2015. DOI : 10.1021/cr400704v. (Voir p. 34).

[113] Giles E. EPERON, Victor M. BURLAKOV, Pablo DOCAMPO, Alain GORIELY et Henry J. SNAITH. « Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells ». *Advanced Functional Materials* 24, p. 151-157, 2014. DOI : 10.1002/adfm.201302090. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201302090. (Voir p. 35).

[114] Amalie DUALEH, Nicolas TÉTREAULT, Thomas MOEHL, Peng GAO, Mohammad Khaja NAZEERUDDIN et Michael GRÄTZEL. « Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic–Inorganic Hybrid Pervoskite Solid-State Solar Cells ». *Advanced Functional Materials* 24, p. 3250-3258, 2014. DOI : 10.1002/adfm.201304022. (Voir p. 35).

[115] Yanfeng MIAO, You KE, Nana WANG, Wei ZOU, Mengmeng XU, Yu CAO, Yan SUN, Rong YANG, Ying WANG, Yunfang TONG, Wenjie XU, Liangdong ZHANG, Renzhi LI, Jing LI, Haiping HE, Yizheng JIN, Feng GAO, Wei HUANG et Jianpu WANG. « Stable and bright formamidinium-based perovskite light-emitting diodes with high energy conversion efficiency ». *Nature Communications*, p. 1-7, 2019. DOI : 10.1038/s41467-019-11567-1. (Voir pp. 35, 44).

[116] Yixin ZHAO et Kai ZHU. « CH3NH3Cl-Assisted One-Step Solution Growth of CH3NH3PbI3 : Structure, Charge-Carrier Dynamics, and Photovoltaic Properties of Perovskite Solar Cells ». *The Journal of Physical Chemistry C* 118, p. 9412-9418, 2014. DOI : 10.1021/jp502696w. (Voir p. 35).

[117] Qi WANG, Yuchuan SHAO, Qingfeng DONG, Zhengguo XIAO, Yongbo YUAN et Jinsong HUANG. « Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process ». *Energy Environ. Sci.* 7, p. 2359-2365, 2014. DOI : 10.1039/C4EE00233D. (Voir p. 35).

[118] Dewei HUANG, Pengfei XIE, Zhenxiao PAN, Huashang RAO et Xinhua ZHONG. « One-step solution deposition of CsPbBr3 based on precursor engineering for efficient all-inorganic perovskite solar cells ». *J. Mater. Chem. A* 7, p. 22420-22428, 2019. DOI : 10.1039/C9TA08465G. (Voir p. 35).

[119] A BAHTIAR, S RAHMANITA et Y D INAYATIE. « Pin-Hole Free Perovskite Film for Solar Cells Application Prepared by Controlled Two-Step Spin-Coating Method ». *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* 196, p. 012037, 2017. DOI : 10.1088/1757-899x/196/1/012037. (Voir p. 36).

[120] Amita UMMADISINGU et Michael GRÄTZEL. « Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation ». *Science Advances* 4, p. 1-10, 2018. (Voir p. 36).

[121] Xiaobing CAO, Lili ZHI, Yi JIA, Yahui LI, Ke ZHAO, Xian CUI, Lijie CI, Daming ZHUANG et Jinquan WEI. « A Review of the Role of Solvents in Formation of High-Quality Solution-Processed Perovskite Films ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 11, p. 7639-7654, 2019. DOI : 10.1021/acsami.8b16315. (Voir pp. 36, 42).

[122] Ashish DUBEY, Nirmal ADHIKARI, Sally MABROUK, Fan WU, Ke CHEN, Shangfeng YANG et Qiquan QIAO. « A strategic review on processing routes towards highly efficient perovskite solar cells ». *J. Mater. Chem. A* 6, p. 2406-2431, 2018. DOI : 10.1039/C7TA08277K. (Voir p. 36).

[123] Mengjin YANG, Zhen LI, Matthew O REESE, Obadiah G REID, Dong Hoe KIM, Sebastian SIOL, Talysa R KLEIN, Yanfa YAN, Joseph J BERRY, Maikel F A M VAN HEST et Kai ZHU. « Perovskite ink with wide processing window for scalable high efficiency solar cells ». *Nature Energy* 2, p. 1-9, 2017. DOI : 10.1038/nenergy.2017.38. (Voir pp. 36, 39, 43).

[124] Sri Ganesh R BADE, Junqiang LI, Xin SHAN, Yichuan LING, Yu TIAN, Tristan DILBECK, Tiglet BESARA, Thomas GESKE, Hanwei GAO, Kenneth HANSON, Theo SIEGRIST, Chengying XU et Zhibin YU. « Fully Printed Halide Perovskite Light-Emitting Diodes with Silver Nanowire Electrodes ». *ACS Nano*, 2015. DOI : 10.1021/acsnano.5b07506. (Voir p. 36).

[125] Antonio ABATE, Juan-pablo CORREA-BAENA, Michael SALIBA, Sukor SU et Federico BELLA. « Perovskite Solar Cells : From the Laboratory to the Assembly Line ». *Chemistry a European Journal* 23, p. 1-19, 2017. DOI : 10.1002/chem.201704507. (Voir p. 37).

[126] Wei ZI, Zhiwen JIN, Shengzhong LIU et Baomin XU. « Flexible perovskite solar cells based on green, continuous roll-to-roll printing technology ». *Journal of Energy Chemistry* 27, p. 971-989, 2018. DOI : 10.1016/j.jechem.2018.01.027. (Voir p. 37).

[127] Mingzhen LIU, Michael B. JOHNSTON et Henry J. SNAITH. « Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition ». *Nature* 501, p. 395-398, 2013. DOI : 10.1038/nature12509. (Voir pp. 37, 38).

[128] Luis K. ONO, Matthew R. LEYDEN, Shenghao WANG et Yabing QI. « Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition ». *Journal of Materials Chemistry A* 4, p. 6693-6713, 2016. DOI : 10.1039/c5ta08963h. (Voir p. 37).

[129] Po Shen SHEN, Yu Hsien CHIANG, Ming Hsien LI, Tzung Fang GUO et Peter CHEN. « Research Update : Hybrid organic-inorganic perovskite (HOIP) thin films and solar cells by vapor phase reaction ». *APL Materials* 4, 2016. DOI : 10.1063/1.4962142. (Voir p. 37).

[130] Masanao ERA, Toshihiko HATTORI, Takahiro TAIRA et Tetsuo TSUTSUI. « Self-Organized Growth of PbI-Based Layered Perovskite Quantum Well by Dual-Source Vapor Deposition ». *Chemistry of Materials* 9, p. 8-10, 1997. DOI : 10.1021/cm960434m. (Voir p. 37).

[131] Tatsuo MORI, Hitoshi TSUGE et Teruyoshi MIZUTANI. « Enhancement of electroluminescence efficiency for organic light-emitting-diodes due to the introduction of a co-evaporated layer ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 32, p. L65-L69, 1999. DOI : 10.1088/0022-3727/32/15/104. (Voir p. 37).

[132] I CAYREFOURCQ, I CHARTIER et B DEMOTES-MAINARD. *Chimie et technologies de l'information*. Chimie et. EDP Sciences, 2014. P. 190-191. (Voir p. 37).

[133] Olga MALINKIEWICZ, Aswani YELLA, Yong Hui LEE, Guillermo Mínguez ESPALLARGAS, Michael GRAETZEL, Mohammad K NAZEERUDDIN et Henk J BOLINK. « Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers ». *Nature Photonics* 8, p. 128-132, 2014. DOI : 10.1038/nphoton.2013.341. (Voir p. 37).

[134] Jorge ÁVILA, Cristina MOMBLONA, Pablo P. BOIX, Michele SESSOLO et Henk J. BOLINK. « Vapor-Deposited Perovskites : The Route to High-Performance Solar Cell Production ? » *Joule* 1, p. 431-442, 2017. DOI : 10.1016/j.joule.2017.07.014. (Voir p. 38).

[135] Michele SESSOLO, Cristina MOMBLONA, Lidón GIL-ESCRIG et Henk J. BOLINK. « Photovoltaic devices employing vacuum-deposited perovskite layers ». *MRS Bulletin* 40, p. 660-666, 2015. DOI : 10.1557/mrs.2015.170. (Voir p. 38).

[136] Manda XIAO, Fuzhi HUANG, Wenchao HUANG, Yasmina DKHISSI, Ye ZHU, Joanne ETHERIDGE, Angus GRAY-WEALE, Udo BACH, Yi-bing CHENG et Leone SPICCIA. « A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells ». *Angewandte Chemie International Edition* 53, p. 1-7, 2014. DOI : 10.1002/anie.201405334. (Voir pp. 39, 40, 97).

[137] Ranbir SINGH, Sanjaykumar R. SURANAGI, Manish KUMAR et Vivek Kumar SHUKLA. « Investigations on the role of mixed-solvent for improved efficiency in perovskite solar cell ». *Journal of Applied Physics* 122, p. 235302, 2017. DOI : 10.1063/1.4998630. (Voir p. 39).

[138] Meng ZHOU, Chengbin FEI, Julio S SARMIENTO et He WANG. « Manipulating the Phase Distributions and Carrier Transfers in Hybrid Quasi-Two-Dimensional Perovskite Films ». *Solar RRL* 1800359, p. 1-9, 2019. DOI : 10.1002/solr.201800359. (Voir pp. 39, 40, 44, 46).

[139] Tae-Hee HAN, Jin-Wook LEE, Chungseok CHOI, Shaun TAN, Changsoo LEE, Yepin ZHAO, Zhenghong DAI, Nicholas DE MARCO, Sung-Joon LEE, Sang-Hoon BAE, Yonghai YUAN, Hyuck Mo LEE, Yu HUANG et Yang YANG. « Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells. » *Nature communications* 10, p. 520, 2019. DOI : 10.1038/s41467-019-08455-z. (Voir p. 39).

[140] Jin-Wook LEE, Hui-Seon KIM et Nam-Gyu PARK. « Lewis Acid–Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells ». *Accounts of Chemical Research* 49, p. 311-319, 2016. DOI : 10.1021/acs.accounts.5b00440. (Voir p. 39).

[141] Nam Joong JEON, Jun Hong NOH, Young Chan KIM, Woon Seok YANG, Seungchan RYU et Sang Il SEOK. « Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells ». *Nature Materials* 13, p. 897-903, 2014. DOI : 10.1038/nmat4014. (Voir pp. 39, 41).

[142] Xiaobing CAO, Lili ZHI, Yahui LI, Fei FANG, Xian CUI, Youwei YAO, Lijie CI, Kongxian DING et Jinquan WEI. « Elucidating the Key Role of a Lewis Base Solvent in the Formation of Perovskite Films Fabricated from the Lewis Adduct Approach ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, p. 32868-32875, 2017. DOI : 10.1021/acsami.7b07216. (Voir p. 39).

[143] Tongyue WU, Jihuai WU, Yongguang TU, Xin HE, Zhang LAN, Miaoliang HUANG et Jianming LIN. « Solvent engineering for high-quality perovskite solar cell with an efficiency approaching 20% ». *Journal of Power Sources* 365, p. 1-6, 2017. DOI : https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.074. (Voir p. 39).

[144] Namyoung AHN, Dae-Yong SON, In-Hyuk JANG, Seong Min KANG, Mansoo CHOI et Nam-Gyu PARK. « Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide ». *Journal of the American Chemical Society* 137, p. 8696-8699, 2015. DOI : 10.1021/jacs.5b04930. (Voir p. 39).

[145] James STEVENSON, Blaire SORENSON, Varun Hari SUBRAMANIAM, James RAIFORD, Petr P KHLYABICH, Yueh-Lin LOO et Paulette CLANCY. « Mayer Bond Order as a Metric of Complexation Effectiveness in Lead Halide Perovskite Solutions ». *Chemistry of Materials* 29, p. 2435-2444, 2017. DOI : 10.1021/acs.chemmater.6b04327. (Voir p. 39).

[146] Yimhyun JO, Kyoung Suk OH, Minjin KIM, Ka Hyun KIM, Heon LEE, Chan Woo LEE et Dong Suk KIM. « High Performance of Planar Perovskite Solar Cells Produced from PbI2(DMSO) and PbI2(NMP) Complexes by Intramolecular Exchange ». *Advanced Materials Interfaces*, 2016. DOI : 10.1002/admi.201500768. (Voir p. 39).

[147] Jin-Wook LEE, Zhenghong DAI, Changsoo LEE, Hyuck Mo LEE, Tae-Hee HAN, Nicholas DE MARCO, Oliver LIN, Christopher S CHOI, Bruce DUNN, Jaekyung KOH, Dino DI CARLO, Jeong Hoon KO, Heather D MAYNARD et Yang YANG. « Tuning Molecular Interactions for Highly Reproducible and Efficient Formamidinium Perovskite Solar Cells via Adduct Approach ». *Journal of the American Chemical Society* 140, p. 6317-6324, 2018. DOI : 10.1021/jacs.8b01037. (Voir p. 39).

[148] Yaeeun HAN, Sungbin PARK, Jian WANG, Sarthak JARIWALA, Kangmin LEE, Connor G BISCHAK, Sohyeon KIM, Jungyun HONG, Sunwoo KIM, Mi Jung LEE, David S GINGER et Inchan HWANG. « Controlling Spatial Crystallization Uniformity and Phase Orientation of Quasi-2D Perovskite-Based Light-Emitting Diodes Using Lewis Bases ». *Advanced Materials Interfaces* 1901860, p. 1-10, 2019. DOI : 10.1002/admi.201901860. (Voir p. 40).

[149] Karsten BRUENING et Christopher J TASSONE. « Antisolvent processing of lead halide perovskite thin films studied by in situ X-ray diffraction ». *J. Mater. Chem. A* 6, p. 18865-18870, 2018. DOI : 10.1039/C8TA06025H. (Voir pp. 40, 43).

[150] Huanxin YUE, Dandan SONG, Suling ZHAO, Zheng XU, Bo QIAO, Songquan WU et Juan MENG. « Highly bright perovskite light-emitting diodes based on quasi-2D perovskite film through synergetic solvent engineering ». *RSC Adv.* 9, p. 8373-8378, 2019. DOI : 10.1039/C9RA00912D. (Voir pp. 40, 42).

[151] Subrata GHOSH, Snehangshu MISHRA et Trilok SINGH. « Antisolvents in Perovskite Solar Cells : Importance, Issues, and Alternatives ». *Advanced Materials Interfaces* 7, p. 1-24, 2020. DOI : 10.1002/admi.202000950. (Voir p. 40).

[152] Jae Choul YU, Dae Woo KIM, Da Bin KIM, Eui Dae JUNG, Ki Suk LEE, Sukbin LEE, Daniele DI NUZZO, Ji Seon KIM et Myoung Hoon SONG. « Effect of the solvent used for fabrication of perovskite films by solvent dropping on performance of perovskite light-emitting diodes ». *Nanoscale* 9, p. 2088-2094, 2017. DOI : 10.1039/c6nr08158d. (Voir p. 40).

[153] S PAEK, P SCHOUWINK, E Nefeli ATHANASOPOULOU, K T CHO, G GRANCINI, Y LEE, Y ZHANG, F STELLACCI, Mohammad Khaja NAZEERUDDIN et P GAO. « From Nano- to Micrometer Scale : The Role of Antisolvent Treatment on High Performance Perovskite Solar Cells ». *Chemistry of Materials* 29, p. 3490-3498, 2017. DOI : 10.1021/acs.chemmater.6b05353. (Voir p. 40).

[154] Jiawei NG, Shiping XU, Xiwang ZHANG, Hui Ying YANG et Darren D SUN. « Hybridized Nanowires and Cubes : A Novel Architecture of a Heterojunctioned TiO2/SrTiO3 Thin Film for Efficient Water Splitting ». *Advanced Functional Materials* 20, p. 4287-4294, 2010. DOI : 10.1002/adfm.201000931. (Voir p. 40).

[155] Dengbao HAN, Muhammad IMRAN, Mengjiao ZHANG, Shuai CHANG, Xian-gang WU, Xin ZHANG, Jialun TANG, Mingshan WANG, Shmshad ALI, Xinguo LI, Gang YU, Junbo HAN, Lingxue WANG, Bingsuo ZOU et Hai-Zheng ZHONG. « Efficient Light-Emitting Diodes Based on In Situ Fabricated FAPbBr3 Nanocrystals : The Enhancing Role of Ligand-Assisted Reprecipitation Process ». *ACS Nano* 12, p. 8808-8816, 2018. DOI : 10.1021/acsnano.8b05172. (Voir pp. 42, 97).

[156] Yafei WANG, Jiang WU, Peng ZHANG, Detao LIU, Ting ZHANG, Long JI, Xiangling GU, Zhi [David CHEN] et Shibin LI. « Stitching triple cation perovskite by a mixed anti-solvent process for high performance perovskite solar cells ». *Nano Energy* 39, p. 616-625, 2017. DOI : https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.07.046. (Voir p. 42).

[157] Seungjin LEE, Jong Hyun PARK, Yun Seok NAM, Bo Ram LEE, Baodan ZHAO, Daniele DI NUZZO, Eui Dae JUNG, Hansol JEON, Ju-Young KIM, Hu Young JEONG, Richard H. FRIEND et Myoung Hoon SONG. « Growth of Nanosized Single Crystals for Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes ». *ACS Nano*, acsnano.7b09148, 2018. DOI : 10.1021/acsnano.7b09148. (Voir pp. 42, 46).

[158] Yong SUN, Jiajun PENG, Yani CHEN, Yingshan YAO et Ziqi LIANG. « Triple-cation mixed-halide perovskites : towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by Pb(SCN)2 additive ». *Scientific Reports* 7, p. 46193, 2017. DOI : 10.1038/srep46193. (Voir p. 43).

[159] 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 et Michael GRÄTZEL. « Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance ». *Science* 354, p. 206-209, 2016. DOI : 10.1126/science.aah5557. eprint : https://science.sciencemag.org/content/354/6309/206.full.pdf. (Voir p. 43).

[160] Hyeong Pil KIM, Jeongmo KIM, Byung Soon KIM, Hyo-Min KIM, Jeonggi KIM, Abd. Rashid bin Mohd YUSOFF, Jin JANG et Mohammad Khaja NAZEERUDDIN. « High-Efficiency, Blue, Green, and Near-Infrared Light-Emitting Diodes Based on Triple Cation Perovskite ». *Advanced Optical Materials* 5, p. 1600920, 2017. DOI : 10.1002/adom.201600920. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adom.201600920. (Voir p. 43).

[161] A.R.B.M. YUSOFF, A.E.X. GAVIM, A.G. MACEDO, W.J. [da SILVA], F.K. SCHNEIDER et M.A.M. TERIDI. « High-efficiency, solution-processable, multilayer triple cation perovskite light-emitting diodes with copper sulfide–gallium–tin oxide hole transport layer and aluminum-zinc oxide–doped cesium electron injection layer ». *Materials Today Chemistry* 10, p. 104 -111, 2018. DOI : https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.08.005. (Voir p. 43).

[162] Min-Ho PARK, Joo Sung KIM, Jung-Min HEO, Soyeong AHN, Su-Hun JEONG et Tae-Woo LEE. « Boosting Efficiency in Polycrystalline Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes ». *ACS Energy Letters* 4, p. 1134-1149, 2019. DOI : 10.1021/acsenergylett.9b00518. eprint : https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00518. (Voir pp. 43, 44).

[163] Nan LI, Lei SONG, Yongheng JIA, Yifan DONG, Fangyan XIE, Liduo WANG, Shuxia TAO et Ni ZHAO. « Stabilizing Perovskite Light-Emitting Diodes by Incorporation of Binary Alkali Cations ». *Advanced Materials* 19007786, p. 1-8, 2020. DOI : 10.1002/adma.201907786. (Voir p. 43).

[164] Natalia YANTARA, Saikat BHAUMIK, Fei YAN, Dharani SABBA, Herlina A DEWI, Nripan MATHEWS, Pablo P BOIX, Hilmi Volkan DEMIR et Subodh MHAISALKAR. « Inorganic Halide Perovskites for Efficient Light-Emitting Diodes ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, p. 4360-4364, 2015. DOI : 10.1021/acs.jpclett.5b02011. (Voir p. 44).

[165] Yong-heng JIA, Stefanie NEUTZNER, Yang ZHOU, Ming YANG, Jetsabel MARIA, Figueroa TAPIA, Nan LI, Hui YU, Jie CAO, Jian-pu WANG, Annamaria PETROZZA, Ching-ping WONG et Ni ZHAO. « Role of Excess FAI in Formation of High-Efficiency FAPbI3 -Based Light-Emitting Diodes ». *Advanced Functional Materials* 1906875, p. 1-9, 2019. DOI : 10.1002/adfm.201906875. (Voir p. 44).

[166] Kyro Odysseas KOSMATOS, Lazaros THEOFYLAKTOS, Eleni GIANNAKAKI, Dimitris DELIGIANNIS et Thomas STERGIOPOULOS. « ethylammonium Chloride : A Key Additive for Highly Efficient , Stable , and Up-Scalable Perovskite Solar Cells ». *Energy & Environment Materials* 2, p. 79-92, 2019. DOI : 10.1002/eem2.12040. (Voir pp. 44, 83).

[167] Qi JIANG, Yang ZHAO, Xingwang ZHANG, Xiaolei YANG, Yong CHEN, Zema CHU, Qiufeng YE, Xingxing LI, Zhigang YIN et Jingbi YOU. « Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells ». *Nature Photonics* 13, p. 460-466, 2019. DOI : 10.1038/s41566-019-0398-2. (Voir p. 44).

[168] Mohammad Mahdi TAVAKOLI, Pankaj YADAV, Daniel PROCHOWICZ, Melany SPONSELLER, Anna OSHEROV et Vladimir BULOVIC. « Controllable Perovskite Crystallization via Antisolvent Technique Using Chloride Additives for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells ». *Advanced Energy Materials* 9, p. 1-10, 2019. DOI : 10.1002/aenm.201803587. (Voir pp. 44, 83).

[169] Hsinhan TSAI, Wanyi NIE, Jean-christophe BLANCON, Constantinos C STOUMPOS, Chan MYAE, Myae SOE, Jinkyoung YOO, Jared CROCHET, Sergei TRETIAK, Jacky EVEN, Aditya SADHANALA, Giovanni AZZELLINO, Roberto BRENES, Pulickel M AJAYAN, Samuel D STRANKS, Richard H FRIEND et Mercouri G KANATZIDIS. « Stable Light-Emitting Diodes Using Phase-Pure Ruddlesden – Popper Layered Perovskites ». *Advanced Materials* 1704217, p. 1-9, 2018. DOI : 10.1002/adma.201704217. (Voir p. 44).

[170] Zijun WANG, Xiaoqiang XU, Lin GAO, Xingwu YAN, Lu LI et Junsheng YU. « High-Performance Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes Via Poly(vinylpyrrolidone) Treatment ». *Nanoscale Research Letters* 2, p. 1-9, 2020. (Voir p. 44).

[171] Chen WU, Yatao ZOU, Tian WU, Muyang BAN, Vincenzo PECUNIA, Yujie HAN, Qipeng LIU, Tao SONG, Steffen DUHM et Baoquan SUN. « Improved Performance and Stability of All-Inorganic Perovskite Light-Emitting Diodes by Antisolvent Vapor Treatment ». *Advanced Functional Materials* 27, p. 1700338, 2017. DOI : 10.1002/adfm.201700338. (Voir p. 44).

[172] Naoki KAWANO, Masanori KOSHIMIZU, Yan SUN, Natsuna YAHABA, Yutaka FUJIMOTO, Takayuki YANAGIDA et Keisuke ASAI. « Effects of Organic Moieties on Luminescence Properties of Organic–Inorganic Layered Perovskite-Type Compounds ». *The Journal of Physical Chemistry C* 118, p. 9101-9106, 2014. DOI : 10.1021/jp4114305. (Voir p. 45).

[173] Jinwoo BYUN, Himchan CHO, Christoph WOLF, Mi JANG, Aditya SADHANALA, Richard H FRIEND, Hoichang YANG et Tae-woo LEE. « Efficient Visible Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes ». *Advanced Materials* 28, p. 7515-7520, 2016. DOI : 10.1002/adma.201601369. (Voir pp. 45, 78).

[174] Haoran LIN, Chenkun ZHOU, Yu TIAN, Theo SIEGRIST et Biwu MA. « Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites ». *ACS Energy Letters* 3, p. 54-62, 2018. DOI : 10.1021/acsenergylett.7b00926. (Voir pp. 45, 46).

[175] Muyang BAN, Yatao ZOU, Jasmine P H RIVETT, Yingguo YANG, Tudor H THOMAS, Yeshu TAN, Tao SONG, Xingyu GAO, Dan CREDINGTON, Felix DESCHLER, Henning SIRRINGHAUS et Baoquan SUN. « Solution-processed perovskite light emitting diodes with efficiency exceeding 15% through additive-controlled nanostructure tailoring ». *Nature Communications*, p. 1-10, 2018. DOI : 10.1038/s41467-018-06425-5. (Voir pp. 46, 143).

[176] Zhengguo XIAO, Ross A KERNER, Nhu TRAN, Lianfeng ZHAO, Gregory D SCHOLES et Barry P RAND. « Engineering Perovskite Nanocrystal Surface Termination for Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 15 % ». *Advanced Functional Materials* 1807284, p. 1-7, 2019. DOI : 10.1002/adfm.201807284. (Voir p. 46).

[177] Lianfeng ZHAO, Nicholas ROLSTON, Kyung Min LEE, Xunhua ZHAO, Marcos A REYES-MARTINEZ, Nhu L TRAN, Yao-wen YEH, Nan YAO, Gregory D SCHOLES, Yueh-lin LOO, Annabella SELLONI, Reinhold H DAUSKARDT et Barry P RAND. « Influence of Bulky Organo-Ammonium Halide Additive Choice on the Flexibility and Efficiency of Perovskite Light- Emitting Devices ». *Advanced Functional Materials* 28, p. 1-9, 2018. DOI : 10.1002/adfm.201802060. (Voir pp. 46, 143).

[178] Feng ZHANG, Haizheng ZHONG, Cheng CHEN, Xian-gang WU, Xiangmin HU et Hailong HUANG. « Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal CH3NH3PbX3 (X = Br, I, Cl) Quantum Dots : Potential Alternatives for Display Technology ». *ACS Nano* 9, p. 4533-4542, 2015. (Voir pp. 47, 48).

[179] Loredana PROTESESCU, Sergii YAKUNIN, Maryna I. BODNARCHUK, Federica BERTOLOTTI, Norberto MASCIOCCHI, Antonietta GUAGLIARDI et Maksym V. KOVALENKO. « Monodisperse Formamidinium Lead Bromide Nanocrystals with Bright and Stable Green Photoluminescence ». *Journal of the American Chemical Society* 138, p. 14202-14205, 2016. DOI : 10.1021/jacs.6b08900. (Voir p. 47).

[180] Sudhir KUMAR, Jakub JAGIELSKI, Nikolaos KALLIKOUNIS, Young Hoon KIM, Christoph WOLF, Florian JENNY, Tian TIAN, Corinne J. HOFER, Yu Cheng CHIU, Wendelin J. STARK, Tae Woo LEE et Chih Jen SHIH. « Ultrapure Green Light-Emitting Diodes Using Two-Dimensional Formamidinium Perovskites : Achieving Recommendation 2020 Color Coordinates ». *Nano Letters* 17, p. 5277-5284, 2017. DOI : 10.1021/acs.nanolett.7b01544. (Voir pp. 47, 143).

[181] Jianhai LI, Leimeng XU, Tao WANG, Jizhong SONG, Jiawei CHEN, Jie XUE, Yuhui DONG, Bo CAI, Qingsong SHAN, Boning HAN et Haibo ZENG. « 50-Fold EQE Improvement up to 6.27 % of Solution-Processed All-Inorganic Perovskite CsPbBr3 QLEDs via Surface Ligand Density Control ». *Advanced Materials*, 2016. DOI : 10.1002/adma.201603885. (Voir pp. 48, 143).

[182] Fei YAN, Jun XING, Guichuan XING, Lina QUAN, Swee Tiam TAN, Rui SU, Lulu ZHANG, Shi CHEN, Yawen ZHAO et Alfred HUAN. « Highly efficient visible colloidal lead-halide perovskite nanocrystal light-emitting diodes ». *Nano Letters* 18, p. 3157-3164, 2018. (Voir p. 48).

[183] Peipei DU, Liang GAO et Jiang TANG. « Focus on performance of perovskite light-emitting diodes ». *Frontiers of Optoelectronics*, 2020. DOI : 10.1007/s12200-020-1042-y. (Voir p. 49).

[184] Jonghee LEE et Yong Hyun KIM. « High performance ITO-free white organic light-emitting diodes using highly conductive PEDOT :PSS transparent electrodes ». *Synthetic Metals* 242, p. 99-102, 2018. DOI : 10.1016/j.synthmet.2018.05.009. (Voir pp. 50, 108).

[185] Rafael QUINTERO-BERMUDEZ, Jeffrey KIRMAN, Dongxin MA, Edward H SARGENT et Rafael QUINTERO-TORRES. « Mechanisms of LiF Interlayer Enhancements of Perovskite Light-Emitting Diodes ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11, p. 4213-4220, 2020. DOI : 10.1021/acs.jpclett.0c00757. (Voir p. 50).

[186] Tae-hee HAN, Shaun TAN, Jingjing XUE, Lei MENG, Jin-wook LEE et Yang YANG. « Interface and Defect Engineering for Metal Halide Perovskite Optoelectronic Devices ». *Advanced Materials* 1803515, p. 1-35, 2019. DOI : 10.1002/adma.201803515. (Voir p. 52).

[187] Lianfeng ZHAO, Kyung Min LEE, Kwangdong ROH, Saeed Uz Zaman KHAN et Barry P. RAND. « Improved Outcoupling Efficiency and Stability of Perovskite Light-Emitting Diodes using Thin Emitting Layers ». *Advanced Materials* 1805836, p. 1-6, 2018. DOI : 10.1002/adma.201805836. (Voir p. 63).

[188] Tiankai ZHANG, Mingzhu LONG, Lingxiang PAN, Kwanho NGAI, Minchao QIN, Fangyan XIE, Xinhui LU, Jian CHEN et Jianbin XU. « Green perovskite light-emitting diodes with simultaneous high luminance and quantum efficiency through charge injection engineering ». *Science Bulletin* 65, p. 1832-1839, 2020. DOI : 10.1016/j.scib.2020.06.024. (Voir p. 63).

[189] Seungjin LEE, Da Bin KIM, Iain HAMILTON, Matyas DABOCZI, Yun Seok NAM, Bo Ram LEE, Baodan ZHAO, Chung Hyeon JANG, Richard H FRIEND, Ji Seon KIM et Myoung Hoon SONG. « Control of Interface Defects for Efficient and Stable Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes Using Nickel Oxide Hole Injection Layer ». *Advanced Science* 5, 2018. DOI : 10.1002/advs.201801350. (Voir pp. 63, 64, 73).

[190] Xiaoli ZHANG, Weigao WANG, Bing XU, Haochen LIU, Huafeng SHI, Haitao DAI, Xinhai ZHANG, Shuming CHEN, Kai WANG et Xiao Wei SUN. « Less-Lead Control toward Highly Efficient Formamidinium-Based Perovskite Light-Emitting Diodes ». *ACS Applied Materials and Interfaces* 10, p. 24242-24248, 2018. DOI : 10.1021/acsami.8b03590. (Voir p. 64).

[191] Jun XING, Yongbiao ZHAO, Mikhail ASKERKA, Li Na QUAN, Xiwen GONG, Weijie ZHAO, Jiaxin ZHAO, Hairen TAN, Guankui LONG, Liang GAO, Zhenyu YANG, Oleksandr VOZNYY, Jiang TANG, Zheng-Hong LU, Qihua XIONG et Edward H. SARGENT. « Color-stable highly luminescent sky-blue perovskite light-emitting diodes ». *Nature Communications* 9, p. 3541, 2018. DOI : 10.1038/s41467-018-05909-8. (Voir p. 66).

[192] Amruth C, Marek Zdzislaw SZYMAŃSKI, Beata ŁUSZCZYŃSKA et Jacek ULAŃSKI. « Inkjet Printing of Super Yellow : Ink Formulation, Film Optimization, OLEDs Fabrication, and Transient Electroluminescence ». *Scientific Reports* 9, p. 8493, 2019. DOI : 10.1038/s41598-019-44824-w. (Voir p. 66).

[193] N. A. TALIK, K. L. WOON, B. K. YAP, W. S. WONG, T. J. WHITCHER, N. CHANLEK, H. NAKAJIMA, T. SAISOPA et P. SONGSIRIRITTHIGUL. « Highly efficient processable molybdenum trioxide as a hole blocking interlayer for super-yellow organic light emitting diode ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 49, 2016. DOI : 10.1088/0022-3727/49/39/395105. (Voir p. 66).

[194] Samantha BURNS, Jennifer MACLEOD, Thu TRANG DO, Prashant SONAR et Soniya D YAMBEM. « Effect of thermal annealing Super Yellow emissive layer on efficiency of OLEDs ». *Scientific Reports* 7, p. 40805, 2017. DOI : 10.1038/srep40805. (Voir p. 66).

[195] Nidya CHITRANINGRUM, Ting Yi CHU, Ping Tsung HUANG, Ten Chin WEN et Tzung Fang GUO. « Modulating the line shape of magnetoconductance by varying the charge injection in polymer light-emitting diodes ». *AIP Advances* 8, 2018. DOI : 10.1063/1.5016882. (Voir p. 67).

[196] Tai CHENG, Chuanjiang QIN, Satoru WATANABE, Toshinori MATSUSHIMA et Chihaya ADACHI. « Stoichiometry Control for the Tuning of Grain Passivation and Domain Distribution in Green Quasi-2D Metal Halide Perovskite Films and Light-Emitting Diodes ». *Advanced Functional Materials* 30, p. 1-9, 2020. DOI : 10.1002/adfm.202001816. (Voir pp. 70, 75, 78-80, 93, 133, 141, 146).

[197] Feng ZHANG, Mengna SUN, Xiyu LUO, Dongdong ZHANG et Lian DUAN. « Modulation of ligand conjugation for efficient FAPbBr3 based green light-emitting diodes ». *Materials Chemistry Frontiers* 4, p. 1383-1389, 2020. DOI : 10.1039/c9qm00768g. (Voir p. 71).

[198] Haesook KIM, Ha Na RA, Ji Sun KIM, Sang Hyon PAEK, Jongwook PARK et Young Chul KIM. « Improved performance of flexible perovskite light-emitting diodes with modified PEDOT :PSS hole transport layer ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 90, p. 117-121, 2020. DOI : 10.1016/j.jiec.2020.07.003. (Voir pp. 71, 136, 146).

[199] Yang SHEN, Meng Ni LI, Yanqing LI, Feng Ming XIE, Hai Yan WU, Guang Hui ZHANG, Li CHEN, Shuit Tong LEE et Jian Xin TANG. « Rational Interface Engineering for Efficient Flexible Perovskite Light-Emitting Diodes ». *ACS Nano* 14, p. 6107-6116, 2020. DOI : 10.1021/acsnano.0c01908. (Voir p. 71).

[200] Hiroki UOYAMA, Kenichi GOUSHI, Katsuyuki SHIZU, Hiroko NOMURA et Chihaya ADACHI. « Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence ». *Nature* 492, p. 234-238, 2012. DOI : 10.1038/nature11687. (Voir p. 72).

[201] Jia-Xiong CHEN, Wen-Wen TAO, Wen-Cheng CHEN, Ya-Fang XIAO, Kai WANG, Chen CAO, Jia YU, Shengliang LI, Feng-Xia GENG, Chihaya ADACHI, Chun-Sing LEE et Xiao-Hong ZHANG. « Red/Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs with Near 100 % Internal Quantum Efficiency ». *Angewandte Chemie International Edition* 58, p. 14660-14665, 2019. DOI : https://doi.org/10.1002/anie.201906575. (Voir p. 72).

[202] Jong Uk KIM, In Seob PARK, Chin Yiu CHAN, Masaki TANAKA, Youichi TSUCHIYA, Hajime NAKANOTANI et Chihaya ADACHI. « Nanosecond-time-scale delayed fluorescence molecule for deep-blue OLEDs with small efficiency rolloff ». *Nature Communications* 11, 2020. DOI : 10.1038/s41467-020-15558-5. (Voir p. 72).

[203] Chuanjiang QIN, Toshinori MATSUSHIMA, William J. POTSCAVAGE, Atula S.D. SANDANAYAKA, Matthew R LEYDEN, Fatima BENCHEIKH, Kenichi GOUSHI, Fabrice MATHEVET, Benoît HEINRICH, Go YUMOTO, Yoshihiko KANEMITSU et Chihaya ADACHI. « Triplet management for efficient perovskite light-emitting diodes ». *Nature Photonics* 14, p. 70-75, 2020. DOI : 10.1038/s41566-019-0545-9. (Voir pp. 72, 89, 133, 136).

[204] Tai CHENG, Ganbaatar TUMEN-ULZII, Dino KLOTZ, Satoru WATANABE, Toshinori MATSUSHIMA et Chihaya ADACHI. « Ion Migration-Induced Degradation and Efficiency Roll-off in Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes ». *ACS Applied Materials and Interfaces* 12, p. 33004-33013, 2020. DOI : 10.1021/acsami.0c06737. (Voir pp. 72, 75).

[205] Ening GU, Xiaofeng TANG, Stefan LANGNER, Patrick DUCHSTEIN, Yicheng ZHAO, Ievgen LEVCHUK, Violetta KALANCHA, Tobias STUBHAN, Jens HAUCH, Hans Joachim EGELHAAF, Dirk ZAHN, Andres OSVET et Christoph J. BRABEC. « Robot-Based High-Throughput Screening of Antisolvents for Lead Halide Perovskites ». *Joule* 4, p. 1806-1822, 2020. DOI : 10.1016/j.joule.2020.06.013. (Voir pp. 72, 97).

[206] Zhiqiang GUAN, Dong SHEN, Menglin LI, Chunqing MA, Wen-Cheng Cheng CHEN, Xiao CUI, Bin LIU, Ming-Fai Fai LO, Sai-Wing Wing TSANG, Chun-Sing Sing LEE et Wenjun ZHANG. « Effects of Hydrogen Bonds between Polymeric Hole-Transporting Material and Organic Cation Spacer on Morphology of Quasi-Two-Dimensional Perovskite Grains and Their Performance in Light-Emitting Diodes ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 12, p. 9440-9447, 2020. DOI : 10.1021/acsami.9b20750. (Voir pp. 73, 84, 126, 134, 136, 144).

[207] Qing Wei LIU, Shuai YUAN, Shuang Qiao SUN, Wei LUO, Yi Jie ZHANG, Liang Sheng LIAO et Man Keung FUNG. « Interfacial engineering for highly efficient quasi-two dimensional organic-inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes ». *Journal of Materials Chemistry C* 7, p. 4344-4349, 2019. DOI : 10.1039/c8tc06490c. (Voir pp. 73, 136, 143).

[208] Shichen YUAN, Boning HAN, Tao FANG, Qingsong SHAN et Jizhong SONG. « Flat, Luminescent, and Defect-Less Perovskite Films on PVK for Light-Emitting Diodes with Enhanced Efficiency and Stability ». *ACS Applied Electronic Materials* 2, p. 3530-3537, 2020. DOI : 10.1021/acsaelm.0c00569. (Voir p. 73).

[209] Jae-Wook KANG, Se-Hyung LEE, Hyung-Dol PARK, Won-Ik JEONG, Kyung-Mo YOO, Young-Seo PARK et Jang-Joo KIM. « Low roll-off of efficiency at high current density in phosphorescent organic light emitting diodes ». *Applied Physics Letters* 90, p. 223508, 2007. DOI : 10.1063/1.2745224. (Voir p. 75).

[210] Kyohei HAYASHI, Hajime NAKANOTANI, Munetomo INOUE, Kou YOSHIDA, Oleksandr MIKHNENKO, Thuc Quyen NGUYEN et Chihaya ADACHI. « Suppression of roll-off characteristics of organic light-emitting diodes by narrowing current injection/transport area to 50 nm ». *Applied Physics Letters* 106, 2015. DOI : 10.1063/1.4913461. (Voir p. 75).

[211] Azhar FAKHARUDDIN, Weiming QIU, Guillaume CROES, Andrius DEVIŽIS, Rokas GEGEVIČIUS, Alexander VAKHNIN, Cedric ROLIN, Jan GENOE, Robert GEHLHAAR, Andrey KADASHCHUK, Vidmantas GULBINAS et Paul HEREMANS. « Reduced Efficiency Roll-Off and Improved Stability of Mixed 2D/3D Perovskite Light Emitting Diodes by Balancing Charge Injection ». *Advanced Functional Materials* 29, p. 1-12, 2019. DOI : 10.1002/adfm.201904101. (Voir p. 75).

[212] Chen ZOU, Yun LIU, David S. GINGER et Lih Y. LIN. « Suppressing Efficiency Roll-Off at High Current Densities for Ultra-Bright Green Perovskite Light-Emitting Diodes ». *ACS Nano* 14, p. 6076-6086, 2020. DOI : 10.1021/acsnano.0c01817. (Voir p. 75).

[213] Zahra ANDAJI-GARMAROUDI, Mojtaba ABDI-JALEBI, Felix U. KOSASIH, Tiarnan DOHERTY, Stuart MACPHERSON, Alan R. BOWMAN, Gabriel J. MAN, Ute B. CAPPEL, Håkan RENSMO, Caterina DUCATI, Richard H. FRIEND et Samuel D. STRANKS. « Elucidating and Mitigating Degradation Processes in Perovskite Light-Emitting Diodes ». *Advanced Energy Materials* 10, p. 1-10, 2020. DOI : 10.1002/aenm.202002676. (Voir p. 75).

[214] Wei ZOU, Renzhi LI, Shuting ZHANG, Yunlong LIU, Nana WANG, Yu CAO, Yanfeng MIAO, Mengmeng XU, Qiang GUO, Dawei DI, Li ZHANG, Chang YI, Feng GAO, Richard H FRIEND, Jianpu WANG et Wei HUANG. « Minimising efficiency roll-off in high-brightness perovskite light-emitting diodes ». *Nature Communications* 9, p. 1-7, 2018. DOI : 10.1038/s41467-018-03049-7. (Voir p. 75).

[215] Yaeeun HAN, Jian WANG, Connor G. BISCHAK, Sohyeon KIM, Kangmin LEE, Dongjae SHIN, Mi Jung LEE, David S. GINGER et Inchan HWANG. « Significance of Ambient Temperature Control for Highly Reproducible Layered Perovskite Light-Emitting Diodes ». *ACS Photonics* 7, p. 2489-2497, 2020. DOI : 10.1021/acsphotonics.0c00779. (Voir p. 79).

[216] Laxmi LAXMI et Dinesh KABRA. « Optimization of Composition with Reduced Phase Impurity in Quasi-2D Perovskite for Electroluminescence ». *Advanced Photonics Research* 2000164, p. 2000164, 2021. DOI : 10.1002/adpr.202000164. (Voir pp. 79, 144, 146).

[217] Maotao YU, Chang YI, Nana WANG, Liangdong ZHANG, Renmeng ZOU, Yunfang TONG, Hong CHEN, Yu CAO, Yarong HE, Ying WANG, Mengmeng XU, Yang LIU, Yizheng JIN, Wei HUANG et Jianpu WANG. « Control of Barrier Width in Perovskite Multiple Quantum Wells for High Performance Green Light-Emitting Diodes ». *Advanced Optical Materials* 1801575, p. 1801575, 2018. DOI : 10.1002/adom.201801575. (Voir p. 79).

[218] Çağla ODABAŞI et Ramazan YILDIRIM. « Assessment of Reproducibility, Hysteresis, and Stability Relations in Perovskite Solar Cells Using Machine Learning ». *Energy Technology* 8, p. 1-12, 2020. DOI : 10.1002/ente.201901449. (Voir p. 82).

[219] Patrick TONUI, Saheed O. OSENI, Gaurav SHARMA, Qingfenq YAN et Genene TESSEMA MOLA. « Perovskites photovoltaic solar cells : An overview of current status ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91, p. 1025-1044, 2018. DOI : 10.1016/j.rser.2018.04.069. (Voir p. 82).

[220] Chaohui LI, Yamin PAN, Jinlong HU, Shudi QIU, Cuiling ZHANG, Yuzhao YANG, Shi CHEN, Xianhu LIU, Christoph J BRABEC, Mohammad Khaja NAZEERUDDIN, Yaohua MAI et Fei GUO. « Vertically Aligned 2D/3D Pb–Sn Perovskites with Enhanced Charge Extraction and Suppressed Phase Segregation for Efficient Printable Solar Cells ». *ACS Energy Letters* 5, p. 1386-1395, 2020. DOI : 10.1021/acsenergylett.0c00634. (Voir p. 83).

[221] Michele DE BASTIANI, Valerio D'INNOCENZO, Samuel D. STRANKS, Henry J. SNAITH et Annamaria PETROZZA. « Role of the crystallization substrate on the photoluminescence properties of organolead mixed halides perovskites ». *APL Materials* 2, 2014. DOI : 10.1063/1.4889845. (Voir p. 84).

[222] Cheng BI, Qi WANG, Yuchuan SHAO, Yongbo YUAN, Zhengguo XIAO et Jinsong HUANG. « Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells ». *Nature Communications* 6, p. 1-7, 2015. DOI : 10.1038/ncomms8747. (Voir p. 84).

[223] Zhongcheng YUAN, Yanfeng MIAO, Zhangjun HU, Weidong XU, Chaoyang KUANG, Kang PAN, Pinlei LIU, Jingya LAI, Baoquan SUN, Jianpu WANG, Sai BAI et Feng GAO. « Unveiling the synergistic effect of precursor stoichiometry and interfacial reactions for perovskite light-emitting diodes ». *Nature Communications* 10, p. 1-9, 2019. DOI : 10.1038/s41467-019-10612-3. (Voir p. 84).

[224] J. CALABRESE, N.L. JONES, R.L HARLOW, N. HERRON, D.L. THORN et Y. WANG. « Preparation and Characterization of Layered Lead Halide Compounds ». *Journal of the American Chemical Society* 113, p. 2328-2330, 1991. (Voir p. 89).

[225] Yaoguang RONG, Xiaomeng HOU, Yue HU, Anyi MEI, Linfeng LIU, Ping WANG et Hongwei HAN. « Synergy of ammonium chloride and moisture on perovskite crystallization for efficient printable mesoscopic solar cells ». *Nature Communications* 8, 2017. DOI : 10.1038/ncomms14555. (Voir p. 89).

[226] Haoran WANG, Xiaomin LI, Mingjian YUAN et Xuyong YANG. « Fast Postmoisture Treatment of Luminescent Perovskite Films for Efficient Light-Emitting Diodes ». *Small* 14, p. 1-7, 2018. DOI : 10.1002/smll.201703410. (Voir pp. 89, 92).

[227] Yan HUA, Daocheng HONG, Sushu WAN, Yanyu LEI, Mingcai XIE, Weiqing YANG, Yu DU et Yuxi TIAN. « Ethanol induced structure reorganization of 2D layered perovskites (OA)2(MA)n-1PbnI3n+1 ». *Journal of Luminescence* 220, 2020. DOI : 10.1016/j.jlumin.2019.116981. (Voir pp. 90, 91).

[228] Giles E. EPERON, Severin N. HABISREUTINGER, Tomas LEIJTENS, Bardo J. BRUIJNAERS, Jacobus J. VAN FRANEKER, Dane W. DEQUILETTES, Sandeep PATHAK, Rebecca J. SUTTON, Giulia GRANCINI, David S. GINGER, Rene A.J. JANSSEN, Annamaria PETROZZA et Henry J. SNAITH. « The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication ». *ACS Nano* 9, p. 9380-9393, 2015. DOI : 10.1021/acsnano.5b03626. (Voir p. 92).

[229] Jingbi YOU, Ziruo HONG, Tze Bin SONG, Lei MENG, Yongsheng LIU, Chengyang JIANG, Huanping ZHOU, Wei Hsuan CHANG, Gang LI et Yang YANG. « Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells ». *Applied Physics Letters* 105, 2014. DOI : 10.1063/1.4901510. (Voir p. 92).

[230] Yaoguang RONG, Zhongjia TANG, Yufeng ZHAO, Xin ZHONG, Swaminathan VENKATESAN, Harrison GRAHAM, Matthew PATTON, Yan JING, Arnold M GULOY et Yan YAO. « Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells ». *Nanoscale* 7, p. 10595-10599, 2015. DOI : 10.1039/C5NR02866C. (Voir p. 105).

[231] Masashi OZAKI, Ai SHIMAZAKI, Mina JUNG, Yumi NAKAIKE, Naoki MARUYAMA, Shinya YAKUMARU, Alwani Imanah RAFIEH, Takahiro SASAMORI, Norihiro TOKITOH, Piyasiri EKANAYAKE, Yasujiro MURATA, Richard MURDEY et Atsushi WAKAMIYA. « A Purified, Solvent-Intercalated Precursor Complex for Wide-Process-Window Fabrication of Efficient Perovskite Solar Cells and Modules ». *Angewandte Chemie - International Edition* 58, p. 9389-9393, 2019. DOI : 10.1002/anie.201902235. (Voir p. 105).

[232] Magatte N. GUEYE, Alexandre CARELLA, Jérôme FAURE-VINCENT, Renaud DEMADRILLE et Jean Pierre SIMONATO. « Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials : A critical review ». *Progress in Materials Science* 108, p. 100616, 2020. DOI : 10.1016/j.pmatsci.2019.100616. (Voir p. 107).

[233] W H KIM, A J MÄKINEN, N NIKOLOV, R SHASHIDHAR, H KIM et Z H KAFAFI. « Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes ». *Applied Physics Letters* 80, p. 3844-3846, 2002. DOI : 10.1063/1.1480100. (Voir p. 107).

[234] K FEHSE, K WALZER, K LEO, W LÖVENICH et A ELSCHNER. « Highly Conductive Polymer Anodes as Replacements for Inorganic Materials in High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes ». *Advanced Materials* 19, p. 441-444, 2007. DOI : 10.1002/adma.200602156. (Voir p. 107).

[235] Youtian TAO, Qiang WANG, Chuluo YANG, Kai ZHANG, Qi WANG, Taotao ZOU, Jingui QIN et Dongge MA. « Solution-processable highly efficient yellow- and red-emitting phosphorescent organic light emitting devices from a small molecule bipolar host and iridium complexes ». *J. Mater. Chem.* 18, p. 4091-4096, 2008. DOI : 10.1039/B806306K. (Voir p. 107).

[236] Stephan KIRCHMEYER et Knud REUTER. « Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ». *Journal of Materials Chemistry* 15, p. 2077-2088, 2005. DOI : 10.1039/b417803n. (Voir p. 107).

[237] Kuan SUN, Shupeng ZHANG, Pengcheng LI, Yijie XIA, Xiang ZHANG, Donghe DU, Furkan Halis ISIKGOR et Jianyong OUYANG. « Review on application of PEDOTs and PEDOT :PSS in energy conversion and storage devices ». *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 26, p. 4438-4462, 2015. DOI : 10.1007/s10854-015-2895-5. (Voir pp. 107, 130).

[238] Kui JIANG, Qingya WEI, Joshua Yuk Lin LAI, Zhengxing PENG, Ha Kyung KIM, Jun YUAN, Long YE, Harald ADE, Yingping ZOU et He YAN. « Alkyl Chain Tuning of Small Molecule Acceptors for Efficient Organic Solar Cells ». *Joule* 3, p. 3020-3033, 2019. DOI : https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.010. (Voir p. 107).

[239] Lijun HU, Meng LI, Ke YANG, Zhuang XIONG, Bo YANG, Ming WANG, Xiaosheng TANG, Zhigang ZANG, Xixia LIU, Bichen LI, Zeyun XIAO, Shirong LU, Hao GONG, Jianyong OUYANG et Kuan SUN. « PEDOT :PSS monolayers to enhance the hole extraction and stability of perovskite solar cells ». *J. Mater. Chem. A* 6, p. 16583-16589, 2018. DOI : 10.1039/C8TA05234D. (Voir p. 107).

[240] Hyungcheol BACK, Junghwan KIM, Geunjin KIM, Tae KYUN KIM, Hongkyu KANG, Jaemin KONG, Seoung HO LEE et Kwanghee LEE. « Interfacial modification of hole transport layers for efficient large-area perovskite solar cells achieved via blade-coating ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 144, p. 309-315, 2016. DOI : https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.018. (Voir p. 107).

[241] Dion KHODAGHOLY, Jonathan RIVNAY, Michele SESSOLO, Moshe GURFINKEL, Pierre LELEUX, Leslie H. JIMISON, Eleni STAVRINIDOU, Thierry HERVE, Sébastien SANAUR, Róisín M. OWENS et George G. MALLIARAS. « High transconductance organic electrochemical transistors ». *Nature Communications* 4, p. 1-6, 2013. DOI : 10.1038/ncomms3133. (Voir p. 107).

[242] Hui SHI, Congcong LIU, Qinglin JIANG et Jingkun XU. « Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT :PSS : A Review ». *Advanced Electronic Materials* 1, p. 1-16, 2015. DOI : 10.1002/aelm.201500017. (Voir pp. 107, 108, 129).

[243] Nara KIM, Seyoung KEE, Seoung Ho LEE, Byoung Hoon LEE, Yung Ho KAHNG, Yong-Ryun JO, Bong-Joong KIM et Kwanghee LEE. « Highly Conductive PEDOT :PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization ». *Advanced Materials* 26, p. 2268-2272, 2014. DOI : 10.1002/adma.201304611. (Voir p. 107).

[244] Yan MENG, Mahshid AHMADI, Xiaoyan WU, Tianfei XU, Long XU et Zuhong XIONG. « High performance and stable all-inorganic perovskite light emitting diodes by reducing luminescence quenching at PEDOT :PSS/Perovskites interface ». *Organic Electronics* 64, p. 47-53, 2019. DOI : 10.1016/j.orgel.2018.10.014. (Voir p. 108).

[245] Takeshi GOTANDA, Haru KIMATA, Dong XUE, Haruka ASAI, Ai SHIMAZAKI, Atsushi WAKAMIYA et Kazuhiro MARUMOTO. « Direct observation of charge transfer at the interface between PEDOT :PSS and perovskite layers ». *Applied Physics Express* 12, 2019. (Voir p. 108).

[246] Yan-Fang CHEN, Yu-Tang TSAI, Lionel HIRSCH et Dario M BASSANI. « Kinetic Isotope Effects Provide Experimental Evidence for Proton Tunneling in Methylammonium Lead Triiodide Perovskites ». *Journal of the American Chemical Society* 139, p. 16359-16364, 2017. DOI : 10.1021/jacs.7b09526. (Voir p. 108).

[247] Ruiting FAN, Li SONG, Zhaobing TANG, Kuifeng JIA, Lixin HUANG et Wengang BI. « Improved performance of perovskite light-emitting device with urea modified PEDOT :PSS hole transport layer ». *Materials Letters* 272, p. 127878, 2020. DOI : 10.1016/j.matlet.2020.127878. (Voir p. 108).

[248] Yuanming ZHOU, Sijiong MEI, Dongwei SUN, Neng LIU, Wuxing SHI et Jiahuan FENG. « Improved Efficiency of Perovskite Light-Emitting Diodes Using a Three-Step Spin-Coated CH3NH3PbBr3 Emitter and a PEDOT :PSS/MoO3-Ammonia Composite Hole Transport Layer ». *Micromachines* 10, p. 1-11, 2019. (Voir p. 108).

[249] Rui ZHANG, Hanbing LING, Xing LU et Jiangbin XIA. « The facile modification of PEDOT :PSS buffer layer by polyethyleneglycol and their effects on inverted perovskite solar cell ». *Solar Energy* 186, p. 398-403, 2019. DOI : 10.1016/j.solener.2019.05.018. (Voir p. 109).

[250] Yunho AHN, Seungjun LEE, Do Hyung KWAK, Myeongseop KIM, Dae Yeong KIM, Jungwon KIM, Yongsup PARK et Min Chul SUH. « Improving the efficiency of perovskite light emitting diode using polyvinylpyrrolidone as an interlayer ». *Applied Surface Science* 507, p. 145071, 2020. DOI : 10.1016/j.apsusc.2019.145071. (Voir p. 109).

[251] Chunyan LIN, Ping CHEN, Ziyang XIONG et Debei LIU. « Interfacial engineering with ultrathin poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) layer for high efficient perovskite light-emitting diodes ». *Nanotechnology* 29, 2018. (Voir p. 109).

[252] Shuang MA, Xuepeng LIU, Yunzhao WU, Ye TAO, Yong DING et Molang CAI. « Efficient and flexible solar cells with improved stability through incorporation of a multifunctional small molecule at PEDOT :PSS/perovskite interface ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 208, p. 110379, 2020. DOI : 10.1016/j.solmat.2019.110379. (Voir p. 109).

[253] Qi XIONG, Hui TIAN, Jing ZHANG, Lei HAN, Chunyan LU, Baihui SHEN, Yuhao ZHANG, Yongjin ZHENG, Chaojie LU, Zhaobing ZENG, Ziyang HU, Lishuang WU et Yuejin ZHU. « CuSCN modified PEDOT :PSS to improve the efficiency of low temperature processed perovskite solar cells ». *Organic Electronics* 61, p. 151-156, 2018. DOI : 10.1016/j.orgel.2018.05.033. (Voir p. 109).

[254] Zongtao LI, Kai CAO, Jiasheng LI, Xuewei DU, Yong TANG et Binhai YU. « Modification of interface between PEDOT :PSS and perovskite film inserting an ultrathin LiF layer for enhancing efficiency of perovskite light-emitting diodes ». *Organic Electronics* 81, p. 1-8, 2020. DOI : 10.1016/j.orgel.2020.105675. (Voir p. 109).

[255] Alexandre Mantovani NARDES, Martijn KEMERINK, René A J JANSSEN, Jolanda A M BASTIAANSEN, Nicole M M KIGGEN, Bea M W LANGEVELD, Albert J J M Van BREEMEN et Margreet M De KOK. « Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT :PSS Thin Films ». *Advanced Materials* 19, p. 1196-1200, 2007. DOI : 10.1002/adma.200602575. (Voir pp. 109, 112).

[256] S FUJII, Y SUZUKI, J KAWAMATA et R TSUNASHIMA. « Large in-plane/out-of-plane anisotropic conduction in PEDOT-based hybrid films : lamellar assemblies structured by mono-layered nanosheets ». *J. Mater. Chem. C* 3, p. 7153-7158, 2015. DOI : 10.1039/C5TC01238D. (Voir p. 109).

[257] Dounya BARRIT, Peirui CHENG, Ming-Chun TANG, Kai WANG, Hoang DANG, Detlef-M. SMILGIES, Shengzhong (Frank) LIU, Thomas D ANTHOPOULOS, Kui ZHAO et Aram AMASSIAN. « Impact of the Solvation State of Lead Iodide on Its Two-Step Conversion to MAPbI3 : An In Situ Investigation ». *Advanced Functional Materials* 29, p. 1807544, 2019. DOI : https://doi.org/10.1002/adfm.201807544. (Voir p. 112).

[258] Fadi Kamal ALDIBAJA, Laura BADIA, Elena MAS-MARZÁ, Rafael S SÁNCHEZ, Eva M BAREA et Ivan MORA-SERO. « Effect of different lead precursors on perovskite solar cell performance and stability ». *J. Mater. Chem. A* 3, p. 9194-9200, 2015. DOI : 10.1039/C4TA06198E. (Voir p. 112).

[259] Yijie XIA et Jianyong OUYANG. « Significant different conductivities of the two grades of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :Poly(styrenesulfonate), Clevios P and clevios PH1000, arising from different molecular weights ». *ACS Applied Materials and Interfaces* 4, p. 4131-4140, 2012. DOI : 10.1021/am300881m. (Voir p. 115).

[260] Adam J MOULÉ, Min-Cherl JUNG, Chris W ROCHESTER, Wolfgang TRESS, Daniela LAGRANGE, Ian E JACOBS, Jun LI, Scott A MAUGER, M Diego RAIL, Oliver LIN, David J BILSKY, Yabing QI, Pieter STROEVE, Louise A BERBEN et Moritz RIEDE. « Mixed interlayers at the interface between PEDOT :PSS and conjugated polymers provide charge transport control ». *J. Mater. Chem. C* 3, p. 2664-2676, 2015. DOI : 10.1039/C4TC02251C. (Voir p. 116).

[261] Jianyong OUYANG, Qianfei XU, Chi-wei CHU, Yang YANG, Gang LI et Joseph SHINAR. « On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment ». *Polymer* 45, p. 8443-8450, 2004. DOI : 10.1016/j.polymer.2004.10.001. (Voir pp. 117, 120).

[262] J. Y. KIM, J. H. JUNG, D. E. LEE et J. JOO. « Enhancement of electrical conductivity of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents ». *Synthetic Metals* 126, p. 311-316, 2002. DOI : 10.1016/S0379-6779(01)00576-8. (Voir pp. 117, 120).

[263] Yijie XIA et Jianyong OUYANG. « Anion effect on salt-induced conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) :Poly(styrenesulfonate) films ». *Organic Electronics* 11, p. 1129-1135, 2010. DOI : 10.1016/j.orgel.2010.04.007. (Voir pp. 119, 129).

[264] T E DAUBERT et R P DANNER. *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals : data compilation*. English. Washington, DC, 1990. DOI : 10.5860/choice.27-3319 (voir p. 120).

[265] Lin ZHANG, Ke YANG, Rui CHEN, Yongli ZHOU, Shanshan CHEN, Yujie ZHENG, Meng LI, Chaohe XU, Xiaosheng TANG, Zhigang ZANG et Kuan SUN. « The Role of Mineral Acid Doping of PEDOT :PSS and Its Application in Organic Photovoltaics ». *Advanced Electronic Materials* 6, p. 29-33, 2020. DOI : 10.1002/aelm.201900648. (Voir p. 120).

[266] Chunhua WANG, Chujun ZHANG, Sichao TONG, Huayan XIA, Lijuan WANG, Haipeng XIE, Yongli GAO et Junliang YANG. « Energy level and thickness control on PEDOT :PSS layer for efficient planar heterojunction perovskite cells ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 51, p. 25110, 2017. DOI : 10.1088/1361-6463/aa9d30. (Voir p. 121).

[267] Bettina FRIEDEL, Panagiotis E KEIVANIDIS, Thomas J K BRENNER, Agnese ABRUSCI, Christopher R MCNEILL, Richard H FRIEND et Neil C GREENHAM. « Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT :PSS Layers in Organic Photodetectors ». *Macromolecules* 42, p. 6741-6747, 2009. DOI : 10.1021/ma901182u. (Voir p. 121).

[268] Youngkyoo KIM, Amy M. BALLANTYNE, Jenny NELSON et Donal D.C. BRADLEY. « Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT :PSS layer on the performance of polymer solar cells ». *Organic Electronics* 10, p. 205-209, 2009. DOI : 10.1016/j.orgel.2008.10.003. (Voir p. 121).

[269] Jinbao ZHANG, Adam HULTQVIST, Tian ZHANG, Liangcong JIANG, Changqing RUAN, Li YANG, Yibing CHENG, Marika EDOFF et Erik M.J. JOHANSSON. « Al2O3 Underlayer Prepared by Atomic Layer Deposition for Efficient Perovskite Solar Cells ». *ChemSusChem* 10, p. 3810-3817, 2017. DOI : 10.1002/cssc.201701160. (Voir p. 123).

[270] Sang Hyun YOON, Dham GWAK, Hong Hee KIM, Hwi Je WOO, Jinhee CHO, Jin Woo CHOI, Won Kook CHOI, Young Jae SONG, Chang Lyoul LEE, Jongnam PARK, Kwang HEO et Young Jin CHOI. « Insertion of an Inorganic Barrier Layer as a Method of Improving the Performance of Quantum Dot Light-Emitting Diodes ». *ACS Photonics* 6, p. 743-748, 2019. DOI : 10.1021/acsphotonics.8b01672. (Voir p. 123).

[271] Zeinab SAFARI, Mahmood Borhani ZARANDI, Antonella GIURI, Francesco BISCONTI, Sonia CARALLO, Andrea LISTORTI, Carola Esposito CORCIONE, Mohamad Reza NATEGHI, Aurora RIZZO et Silvia COLELLA. « Optimizing the Interface between Hole Transporting Material and Nanocomposite for Highly Efficient Perovskite Solar Cells ». *Nanomaterials* 9, 2019. (Voir pp. 126, 136, 143).

[272] Alexandre Mantovani NARDES. « On the conductivity of PEDOT :PSS thin films ». Thèse de doct. Eindhoven University of Technology, 2007. (Voir p. 130).

[273] Simon SANDREZ, Zuzanna MOLENDA, Claire GUYOT, Olivier RENAULT, Jean-Paul BARNES, Lionel HIRSCH, Tony MAINDRON et Guillaume WANTZ. « Halide Perovskite Precursors Dope PEDOT:PSS ». *Advanced Electronic Materials*, 2021. DOI : 10.1002/aelm.202100394. (Voir pp. 131, 152).

[274] Y. PARK, V. CHOONG, Y. GAO, B. R. HSIEH et C. W. TANG. « Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy ». *Applied Physics Letters* 68, p. 2699-2701, 1996. DOI : 10.1063/1.116313. (Voir p. 133).

[275] Shraddha D. NEHATE, Adithya PRAKASH, Prabhu Doss MANI et Kalpathy B. SUNDARAM. « Work Function Extraction of Indium Tin Oxide Films from MOSFET Devices ». *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 7, P87-P90, 2018. DOI : 10.1149/2.0081803jss. (Voir p. 133).

[276] Zhenwei REN, Jiahao YU, Zhaotong QIN, Jing WANG, Jiayun SUN, Christopher C.S. CHAN, Shihao DING, Kai WANG, Rui CHEN, Kam Sing WONG, Xinhui LU, Wan Jian YIN et Wallace C.H. CHOY. « High-Performance Blue Perovskite Light-Emitting Diodes Enabled by Efficient Energy Transfer between Coupled Quasi-2D Perovskite Layers ». *Advanced Materials* 33, 2021. DOI : 10.1002/adma.202005570. (Voir p. 133).

[277] Xiaomei LIAN, Jiehuan CHEN, Yingzhu ZHANG, Gang WU et Hongzheng CHEN. « Inverted Perovskite Solar Cells Based on Small Molecular Hole Transport Material C8-Dioctylbenzothienobenzothiophene ». *Chinese Journal of Chemistry* 37, p. 1239-1244, 2019. DOI : 10.1002/cjoc.201900317. (Voir p. 136).

[278] Ruiying LI, Lei CAI, Yatao ZOU, Hao XU, Yeshu TAN, Yusheng WANG, Junnan LI, Xuechun WANG, Ya LI, Yuanshuai QIN, Dong LIANG, Tao SONG et Baoquan SUN. « High-Efficiency Perovskite Light-Emitting Diodes with Improved Interfacial Contact ». *ACS Applied Materials and Interfaces* 12, p. 36681-36687, 2020. DOI : 10.1021/acsami.0c07514. (Voir p. 136).

[279] Lingmei KONG, Xiaoyu ZHANG, Yunguo LI, Haoran WANG, Yuanzhi JIANG, Sheng WANG, Mengqing YOU, Chengxi ZHANG, Ting ZHANG, Stephen V. KERSHAW, Weitao ZHENG, Yingguo YANG, Qianqian LIN, Mingjian YUAN, Andrey L. ROGACH et Xuyong YANG. « Smoothing the energy transfer pathway in quasi-2D perovskite films using methanesulfonate leads to highly efficient light-emitting devices ». *Nature Communications* 12, p. 1-8, 2021. DOI : 10.1038/s41467-021-21522-8. (Voir pp. 138, 150).

[280] Wentao BI, Qiuhong CUI, Pengcheng JIA, Xin HUANG, Yangguang ZHONG, Dongdong WU, Yang TANG, Shuang SHEN, Yufeng HU, Zhidong LOU, Feng TENG, Xinfeng LIU et Yanbing HOU. « Efficient Quasi-Two-Dimensional Perovskite Light-Emitting Diodes with Improved Multiple Quantum Well Structure ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 12, p. 1721-1727, 2020. DOI : 10.1021/acsami.9b10186. (Voir pp. 141, 146).

[281] Géraud DELPORT, Gabriel CHEHADE, Ferdinand LÉDEÉ, Hiba DIAB, Cosme MILESI-BRAULT, Gaëlle TRIPPÉ-ALLARD, Jacky EVEN, Jean Sébastien LAURET, Emmanuelle DELEPORTE et Damien GARROT. « Exciton-exciton annihilation in two-dimensional halide perovskites at room temperature ». *Journal of Physical Chemistry Letters* 10, p. 5153-5159, 2019. DOI : 10.1021/acs.jpclett.9b01595. (Voir p. 141).

[282] Xiaofei ZHAO et Zhi Kuang TAN. « Large-area near-infrared perovskite light-emitting diodes ». *Nature Photonics* 14, p. 215-218, 2020. DOI : 10.1038/s41566-019-0559-3. (Voir p. 143).

[283] Yasser Hassan, Jong Hyun Park, Michael L. Crawford, Aditya Sadhanala, Jeongjae Lee, James C. Sadighian, Edoardo Mosconi, Ravichandran Shivanna, Eros Radicchi, Mingyu Jeong, Changduk Yang, Hyosung Choi, Sung Heum Park, Myoung Hoon Song, Filippo De Angelis, Cathy Y. Wong, Richard H. Friend, Bo Ram Lee et Henry J. Snaith. « Ligand-engineered bandgap stability in mixed-halide perovskite LEDs ». *Nature* 591, p. 72-77, 2021. doi : 10.1038/s41586-021-03217-8. (Voir p. 150).

[284] Meng Li, Wei Wei Zuo, Antonio Gaetano Ricciardulli, Ying Guo Yang, Yan Hua Liu, Qiong Wang, Kai Li Wang, Gui Xiang Li, Michael Saliba, Diego Di Girolamo, Antonio Abate et Zhao Kui Wang. « Embedded Nickel-Mesh Transparent Electrodes for Highly Efficient and Mechanically Stable Flexible Perovskite Photovoltaics : Toward a Portable Mobile Energy Source ». *Advanced Materials* 32, 2020. doi : 10.1002/adma.202003422. (Voir p. 152).

[285] Chenchao Xie, Xiaofei Zhao, Evon Woan Yuann Ong et Zhi Kuang Tan. « Transparent near-infrared perovskite light-emitting diodes ». *Nature Communications* 11, p. 1-5, 2020. doi : 10.1038/s41467-020-18110-7. (Voir p. 152).

[286] Shenglong Chu, Wenjing Chen, Zhibin Fang, Xun Xiao, Yan Liu, Jia Chen, Jinsong Huang et Zhengguo Xiao. « Large-area and efficient perovskite light-emitting diodes via low-temperature blade-coating ». *Nature Communications* 12, 2021. doi : 10.1038/s41467-020-20433-4. (Voir p. 152).

Publications et communications scientifiques

Articles dans des revues :

Simon Sandrez, Zuzanna Molenda, Claire Guyot, Olivier Renault, Jean-Paul Barnes, Lionel Hirsch, Tony Maindron et Guillaume Wantz. « Halide Perovskite Precursors Dope PEDOT:PSS ». *Advanced Electronic Materials*, 2021.

Subha Sadhu, Thierry Buffeteau, **Simon Sandrez**, Lionel Hirsch, et Dario M. Bassani, « Observing the Migration of Hydrogen Species in Hybrid Perovskite Materials through D/H Isotope Exchange ». *Journal of the American Chemical Society* 142, 10431-10437, 2020.

Communication orale :

Simon Sandrez, Lionel Hirsch, Tony Maindron et Guillaume Wantz, « Elucidating the PEDOT:PSS/Perovskite Interface for Perovskite Light-Emitting Diodes ». *Materials Research Society (MRS) 2020 Fall Meeting*, Boston (Massachusetts, États-Unis), 28 Novembre - 4 Décembre 2020.

Communications par affiche :

Simon Sandrez, Tai Cheng, Matthew Leyden, Chuanjiang Qin, Lionel Hirsch, Tony Maindron, Chihaya Adachi et Guillaume Wantz. « Effets de la Dimensionnalité des Pérovskites et de la Nature des Matériaux Transporteurs de Trous sur les Performances des Diodes Électroluminescentes Pérovskites ». *5ième Journées Pérovskites Halogénées (JPH 2020)*, Limoges, 27-29 Mars 2019. **Prix de la meilleure communication par affiche**.

Simon Sandrez, Lionel Hirsch, Tony Maindron et Guillaume Wantz. « Fabrication and characterization of light-emitting diodes using hybrid perovskites semiconductors ». *Spectroscopy tools for halide perovskites Workshop*, Paris, 22 Novembre 2018.

DIODES ÉLECTROLUMINESCENTES À BASE DE PÉROVSKITES HYBRIDES QUASI-2D

Résumé : Cette thèse a pour objet l'étude de diodes électroluminescentes à base de pérovskites (PeLEDs). Cette technologie récente (premiers résultats à température ambiante en 2014) semble prometteuse avec des efficacités de conversion approchant déjà celles de technologies plus matures (notamment les OLEDs). L'objectif du projet est donc d'identifier les verrous à débloquer pour fabriquer des PeLEDs efficaces. Les recherches se sont orientées vers une structure de dimension réduite, la pérovskite quasi-2D $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$, permettant de confiner les porteurs de charge et d'augmenter les probabilités de recombinaisons radiatives comparé aux structures 3D. La première partie des recherches a ainsi été consacrée à l'optimisation de la couche active pérovskite, en ajustant à la fois sa composition et ses conditions de dépôt. Une efficacité en courant maximale de 42,0 cd.A^{-1} (efficacité quantique externe de 9,6 %) a ainsi été obtenue. Cependant, des problèmes de reproductibilité inhérents à cette technologie sont apparus sur ces dispositifs. Différents paramètres influençant la cristallisation de la couche de pérovskite ont aussi été identifiés. La couche sous-jacente à la pérovskite lors de son dépôt a un impact important sur sa cristallinité, induisant des comportements différents d'apparition et d'évolution de phases quasi-2D de dimensions variées. Il a aussi été montré que l'étape d'anti-solvant, permettant d'accélérer la cristallisation de la pérovskite en injectant un solvant pendant l'étalement de cette couche, est très critique dans ce système quasi-2D. Le développement d'un équipement d'injection automatisée a permis d'améliorer le contrôle de cette étape, et d'étudier finement l'effet du temps d'ajout d'anti-solvant sur la morphologie et les performances des dispositifs. Son utilisation a révélé une fenêtre de procédé optimale pour ces PeLEDs de l'ordre de 0,5 s, soulignant l'intérêt d'automatiser cette étape. Par ailleurs, l'observation d'un motif d'émission singulier sur des PeLEDs composées d'une bicouche PEDOT:PSS/pérovskite a permis de révéler un dopage du polymère par la couche active, sa conductivité électrique étant considérablement augmentée de 0,2 à 20 S.cm^{-1} suite à la diffusion de certains précurseurs pérovskite dans le PEDOT:PSS. Cette diffusion a été confirmée notamment par des analyses élémentaires en profondeur (ToF-SIMS), estimant une profondeur de diffusion des précurseurs dans le PEDOT:PSS de l'ordre de 150 nm. Ce phénomène de dopage a été étendu à plusieurs pérovskites, à divers grades de PEDOT:PSS et à d'autres couches de transport (HTLs), le PTAA et le poly-TPD. Les implications sur les dispositifs optoélectroniques (PeLEDs et cellules solaires pérovskites) ont été évaluées, dévoilant un risque de surestimation de leurs performances. Enfin, l'impact de l'HTL sur les dispositifs PeLEDs a été discuté. En fonction de l'HTL utilisée, des problèmes de reproductibilité de dépôt de la couche de pérovskite, dus à une mouillabilité variable, ainsi qu'une fluctuation des dynamiques de fluorescence ont été observés. Le remplacement du PEDOT:PSS par une couche de poly-TPD a finalement permis une amélioration substantielle des performances des PeLEDs avec une efficacité en courant maximale de 43,6 cd.A^{-1}.

Mots clés : Semi-conducteurs hybrides, Pérovskites, Électroluminescence, Électronique organique, LEDs, Couches minces

QUASI-2D HYBRID PEROVSKITE LIGHT-EMITTING DIODES

Abstract : This thesis focuses on the study of perovskite-based light-emitting diodes (PeLEDs). This recent technology (first room temperature results in 2014) seems promising with conversion efficiencies already approaching those of more mature technologies (especially OLEDs). Hence, this project aims at identifying the main barriers for further development of efficient PeLEDs. Research rapidly headed towards a structure with reduced dimension, the quasi-2D $PEA_2(FAPbBr_3)_{n-1}PbBr_4$ perovskite, enabling charge carrier confinement and radiative recombination probabilities improvement compared to 3D structures. The first part was dedicated to perovskite active layer optimization, adjusting both composition and deposition conditions, and a maximum current efficiency of 42.0 $cd.A^{-1}$ (external quantum efficiency of 9.6 %) was obtained. However reproducibility issues appeared on these devices. Then, several parameters affecting the perovskite layer crystallization were identified. The underlying layer for perovskite deposition has a strong impact on its crystallinity, implying distinct behaviors in appearance and evolution of quasi-2D phases with various dimension. It is also shown that anti-solvent process, consisting in perovskite crystallization acceleration by injecting a solvent during the layer spreading, is crucial in this quasi-2D system. An automated injection equipment was developed in order to help controlling this process and to study finely the anti-solvent addition time effect on devices morphology and performances. It revealed a narrow optimal process window for efficient PeLEDs of around 0.5 s, highlighting the necessity to automate this process. In addition, the observation of a singular emission pattern on PEDOT:PSS/perovskite bilayer-based PeLEDs revealed a polymer electrical conductivity doping by the active layer, its conductivity substantially rising from 0.2 to 20 $S.cm^{-1}$ following the diffusion of some of the perovskite precursors into the PEDOT:PSS. This diffusion was confirmed by in-depth elemental analysis (ToF-SIMS), with an estimation of precursors diffusion depth in the PEDOT:PSS in the order of 150 nm. This doping phenomenon was extended to several perovskites, various PEDOT:PSS grades and other hole transport layers (HTLs), PTAA and poly-TPD. The implications on optoelectronic devices (PeLEDs and perovskite solar cells) were assessed, unveiling a risk of overestimation of their performances. Lastly, the impact of HTL on PeLED devices was discussed. Depending on the HTL, reproducibility issues during perovskite layer deposition, due to variable wettability, as well as fluorescence dynamics fluctuation were observed. The replacement of PEDOT:PSS by a poly-TPD layer finally enabled a substantial enhancement of PeLEDs performances with a maximum current efficiency of 43.6 $cd.A^{-1}$.

Keywords : Hybrid semiconductors, Perovskites, Electroluminescence, Organic electronics, LEDs, Thin-films

---

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système
Université de Bordeaux, INP et CNRS, UMR 5218, F-33400 Talence, France