



HAL
open science

Dynamique de recombinaison et propriétés excitoniques dans les pérovskites hybrides 2D

Gabriel Chehade

► **To cite this version:**

Gabriel Chehade. Dynamique de recombinaison et propriétés excitoniques dans les pérovskites hybrides 2D. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASP004 . tel-03593477

HAL Id: tel-03593477

<https://theses.hal.science/tel-03593477>

Submitted on 2 Mar 2022

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.

Dynamique de recombinaison et propriétés excitoniques dans les pérovskites hybrides 2D

*Recombination dynamics and excitonic properties in 2D
hybrid perovskites*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 572 : Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat : Physique
Graduate School : Physique, Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse préparée dans l'unité de recherche LuMIn (Université Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS), sous la direction de Damien GARROT, Maître de conférence à l'UVSQ et le co-encadrement d'Emmanuelle DELEPORTE, Professeure des Universités à l'ENS Paris-Saclay

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 27 janvier 2022, par

Gabriel CHEHADE

Composition du jury

Maria Chamarro Professeure des Universités, Sorbonne Université	Présidente
Carole Diederichs Maîtresse de Conférences, Sorbonne Université	Rapporteur
Jean-François Guillemoles Directeur de Recherches, CNRS	Rapporteur
Olivier Plantevin Maître de Conférences, Université Paris-Saclay	Examineur
Damien Garrot Maître de Conférences, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines	Directeur de thèse

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie Madame Carole Diederichs et Monsieur Jean-François Guillemoles d'avoir rapporté le manuscrit de thèse. Je remercie également Monsieur Olivier Plantevin d'avoir accepté d'être examinateur lors de la soutenance. Enfin, j'adresse mes remerciements à Madame Maria Chamarro pour avoir présidé le jury de thèse. Merci à tous pour vos remarques et questions particulièrement pertinentes qui ont démontrées votre intérêt pour ce travail.

Ensuite, je tiens à remercier fortement mon directeur de thèse, Damien Garrot, et ma co-encadrante de thèse, Emmanuelle Deleporte. Je vous remercie de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse sous votre direction, sur un sujet original et tout à fait intéressant. Je vous remercie pour votre bienveillance et toutes les connaissances que vous m'avez transmises.

Je remercie la direction du laboratoire LuMIn pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et la direction de l'ISMO pour nous avoir accueillis au sein de leurs locaux. Je remercie également tous les services administratifs de LuMIn et de l'ISMO pour leur disponibilité tout au long de la thèse. Je remercie aussi l'ancien personnel du service administratif du LAC, et plus particulièrement Basile Lambert (pour son humour).

J'aimerais remercier tous les membres de l'équipe Nanophotonique, avec qui j'ai passé de très bons moments. Merci à Gaëlle et Ferdinand pour les beaux cristaux de pérovskites 2D qu'ils ont synthétisés. Merci à Jean-Sébastien pour ses conseils et son soutien. Merci à l'équipe de Basket-Boulette : Timothée, Paul et François, pour toutes les discussions scientifiques que nous avons menées. Merci à tous les doctorants et post-doctorants de l'équipe pour la bonne ambiance qui régnait au travail.

Enfin, je voudrais remercier tous les membres de ma famille et mes proches qui m'ont soutenu tout au long de ce doctorat. Je remercie mes parents pour leur bienveillance et leur soutien. Je remercie ma femme pour son amour et pour avoir

mis au monde un beau bébé. Je remercie mon frère et ma soeur. Je remercie mon professeur et meilleur ami, Teacher A.

Merci à vous qui lirez ce manuscrit, en espérant que vous y trouverez votre bonheur.

Table des matières

Introduction	3
1 Les pérovskites hybrides halogénées : Propriétés générales et mécanismes de recombinaison des charges	7
1.1 Propriétés physiques et applications	9
1.1.1 Structure et composition	9
1.1.2 Propriétés opto-électroniques	13
1.1.3 Applications des pérovskites 2D	18
1.1.3.1 Les cellules solaires	18
1.1.3.2 Les diodes électroluminescentes (DELs)	24
1.1.3.3 Les lasers	25
1.2 Propriétés excitoniques des pérovskites 2D	27
1.2.1 Excitons	27
1.2.2 Excitons dans les pérovskites 2D	30
1.2.3 Effets de confinement	31
1.2.4 Interactions exciton-phonon	33
1.2.5 Structure fine de l'exciton	34
1.2.6 Biexcitons	35
1.3 Dynamique de recombinaison des charges dans les pérovskites hybrides	36
1.3.1 Mécanismes de recombinaison dans un semiconducteur à gap direct	36
1.3.2 Description cinétique des processus de recombinaison	38
1.3.2.1 Recombinaison monomoléculaire	38
1.3.2.2 Recombinaison bimoléculaire	39
1.3.2.3 Recombinaison assistée par des pièges	39
1.3.2.4 Recombinaison Auger	40
1.3.2.5 Recombinaison de surface	40
1.3.3 Dynamique de recombinaison des charges dans les pérovskites 3D	40
1.3.4 Dynamique des charges dans les pérovskites 2D	43
1.4 Conclusion	44
2 Méthodes de synthèse des cristaux et de caractérisations optiques	45
2.1 Synthèse des monocristaux	46

2.1.1	Méthodes AVC et AVCC	46
2.1.2	Synthèse par refroidissement lent	49
2.2	Méthodes de caractérisations optiques	52
2.2.1	Montage de micro-PL résolue en temps	52
2.2.2	Principe de la mesure de TRPL	54
2.2.3	Cartographie de PL	56
2.2.4	Mesures sous champ magnétique	58
2.3	Conclusion	60
3	Étude de la dynamique de recombinaison dans les pérovskites hybrides 2D	61
3.1	Influence de la microstructure sur les propriétés d'émission	63
3.2	Modélisation des déclins de photoluminescence	68
3.3	Ajustement du rendement quantique de photoluminescence	73
3.4	Annihilation exciton-exciton	75
3.5	Conclusion	79
4	Étude de la dynamique de recombinaison en fonction du nombre de feuillets dans les pérovskites 2D	81
4.1	Évolution des propriétés d'émission avec la largeur du puits	82
4.2	Analyse des déclins de PL en fonction de la fluence	87
4.2.1	Évolution des déclins à basse fluence	87
4.2.2	Évolution des déclins à haute fluence : annihilation d'excitons	89
4.3	Conclusion	92
5	Couplage exciton-phonon dans les pérovskites 2D (PEA)₂(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}	95
5.1	Spectroscopie à température cryogénique	96
5.2	Mesures sous champ magnétique	98
5.3	Spectroscopie Raman	102
5.4	Conclusion	104
	Conclusion	105
	A Calcul de la densité d'excitons en fonction de la fluence	107
	B Photo-stabilité des échantillons de pérovskites 2D	109

Introduction

Depuis quelques années, la recherche sur les pérovskites halogénées a connu une expansion fulgurante. Depuis 2013, les pérovskites 3D ont été utilisées comme absorbeur dans les cellules solaires de recherche avec un grand succès. La technologie des cellules solaires à base de pérovskite a connu une avancée sans précédent, avec un rendement qui est passé d'environ 14% en 2013 à 25.5% en 2020 [1]. Fin 2020, un rendement impressionnant de 29.5% fut obtenu sur une cellule tandem silicium/pérovskite [2]. Ces matériaux constituent une nouvelle classe de semiconducteurs, avec des propriétés opto-électroniques prometteuses : une forte absorption, de bonnes propriétés de transport, des rendements quantiques de photoluminescence élevés... Ces matériaux sont par ailleurs synthétisés en solution à des coûts faibles par rapport aux semiconducteurs conventionnels. Au delà du photovoltaïque, ces matériaux sont donc intéressants pour des applications en optoélectronique : LASER, LED et photodétecteur.

Dans ce contexte, on a également observé un regain d'intérêt pour les pérovskites hybrides 2D. Ces dernières ont été étudiées dès les années 90, notamment pour leurs propriétés excitoniques. Elles présentent l'avantage d'être plus stables que leur homologue 3D. Les pérovskites hybrides 2D s'auto-assemblent en une alternance de couches organiques constituées de larges molécules et de couches inorganiques de pérovskite, dans lesquelles sont confinées les charges. Leur structure électronique peut être comparée à celle d'un multi-puits quantique. Les effets de confinement quantique et diélectrique favorisent la formation d'excitons avec des énergies de liaison importantes, et donc stables à température ambiante. Il est possible de moduler ce confinement en modifiant le nombre de feuillets inorganiques (l'épaisseur du puits) ou la partie organique (la barrière). Sous l'impulsion donnée par les applications photovoltaïques, les méthodes de synthèse des pérovskites hybrides ont beaucoup progressé. Il est désormais possible d'obtenir des cristaux de grande qualité de ces phases 2D.

Malgré l'attrait de ces matériaux et le développement rapide de dispositifs, de nombreuses questions restent ouvertes sur les proprié-

tés fondamentales des pérovskites hybrides 2D. Citons notamment la nature de l'espèce photo-excitée, exciton ou porteur libre, les mécanismes de recombinaison radiative et non-radiative, l'influence du couplage électron-phonon parmi les points encore à élucider.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié les processus de recombinaison des charges sur la base de mesures de microphotoluminescence résolue en temps sur une large gamme de fluence. Ce travail a bénéficié des avancées dans la synthèse des cristaux de pérovskites hybrides 2D. Nous avons réalisé ces mesures sur des cristaux de pérovskites hybrides 2D de formule $(R-NH_3)_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (R = phényléthylammonium ou 4-fluorophényléthylammonium et MA = méthylammonium) avec $n = 1, 2, 3$ et 4.

Dans le chapitre 1, nous allons introduire les propriétés optoélectroniques et structurales importantes des pérovskites hybrides 2D. Nous passerons en revue les connaissances sur les mécanismes de recombinaison des charges dans les pérovskites halogénées.

Dans le chapitre 2, nous présenterons les méthodes de synthèse des cristaux de pérovskites 2D. Nous décrirons également les montages expérimentaux utilisés pour étudier les propriétés optiques des cristaux.

Dans le chapitre 3, nous présentons les observations sur la dynamique de recombinaison en fonction de la densité de charges à température ambiante dans les pérovskites 2D monofeuillet ($(PEA)_2PbI_4$ et $4F-(PEA)_2PbI_4$). Nous analysons les mesures sur la base d'un modèle de recombinaison cinétique. Nous observons l'importance des recombinaisons par l'intermédiaire des pièges et à haute fluence nous mettons en évidence le phénomène d'annihilation exciton-exciton. Le taux d'annihilation mesuré présente une corrélation inverse avec la densité initiale d'excitons.

Dans le chapitre 4, nous présentons l'évolution de la dynamique de recombinaison lorsqu'on augmente le nombre de feuillets inorganiques, c'est-à-dire la largeur du puits. Nos observations pointent vers la présence d'une fraction croissante, avec le nombre de feuillets, de charges libres coexistant avec les excitons. À basse fluence, nous observons une composante sub-nanoseconde associée à la recombinaison avec les défauts. À haute fluence, nous observons que le taux d'annihilation décroît avec la diminution du confinement.

Enfin, dans le chapitre 5, nous étudions l'interaction exciton-phonon dans les pérovskites 2D dans le cadre d'une collaboration avec le LNCMI de Toulouse et l'Institut Weizmann des Sciences. Des mesures réalisées à température cryogénique montrent l'existence de plusieurs transitions excitoniques. Des observations sous champ magnétique in-

tense et de spectroscopie Raman permettent d'associer ces transitions à des répliques de phonon de l'état 1S.

Chapitre 1

Les pérovskites hybrides halogénées : Propriétés générales et mécanismes de recombinaison des charges

Sommaire

1.1 Propriétés physiques et applications	9
1.1.1 Structure et composition	9
1.1.2 Propriétés opto-électroniques	13
1.1.3 Applications des pérovskites 2D	18
1.1.3.1 Les cellules solaires	18
1.1.3.2 Les diodes électroluminescentes (DELs)	24
1.1.3.3 Les lasers	25
1.2 Propriétés excitoniques des pérovskites 2D	27
1.2.1 Excitons	27
1.2.2 Excitons dans les pérovskites 2D	30
1.2.3 Effets de confinement	31
1.2.4 Interactions exciton-phonon	33
1.2.5 Structure fine de l'exciton	34
1.2.6 Biexcitons	35
1.3 Dynamique de recombinaison des charges dans les pérovskites hybrides	36
1.3.1 Mécanismes de recombinaison dans un semiconducteur à gap direct	36

1.3.2	Description cinétique des processus de recombinaison	38
1.3.2.1	Recombinaison monomoléculaire	38
1.3.2.2	Recombinaison bimoléculaire	39
1.3.2.3	Recombinaison assistée par des pièges	39
1.3.2.4	Recombinaison Auger	40
1.3.2.5	Recombinaison de surface	40
1.3.3	Dynamique de recombinaison des charges dans les pérovskites 3D	40
1.3.4	Dynamique des charges dans les pérovskites 2D	43
1.4	Conclusion	44

1.1 Propriétés physiques et applications

1.1.1 Structure et composition

Le terme pérovskite désigne initialement l'ensemble des matériaux qui possèdent la même structure cristalline que le CaTiO_3 . Celle-ci peut se noter ABX_3 , où les éléments A, B et X composent la pérovskite en question. Pour déterminer si la structure pérovskite est stable en fonction des éléments choisis, on définit le facteur de Goldschmidt tel que :

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (1.1)$$

où r_A , r_B et r_X représentent respectivement le rayon des éléments A, B et X, et t est le facteur de Goldschmidt. Expérimentalement, on trouve que ce facteur doit être compris entre 0,8 et 1 pour que la structure pérovskite soit stable [3]. On obtient alors une pérovskite dite 3D. Un schéma de la structure pérovskite est donné en [figure 1.1](#). On peut y voir que les éléments X forment des octaèdres, liés entre eux par leurs sommets, au centre desquels se trouve l'élément B, et l'élément A vient s'intercaler entre les octaèdres BX_6 . Pour la famille des pérovskites halogénées, l'élément X est un anion de chlore (Cl^-), de brome (Br^-) ou bien d'iode (I^-). Dans ce cas, la structure peut être stable lorsque l'élément B est un métal divalent (généralement du plomb (Pb^{2+}) ou de l'étain (Sn^{2+})), et l'élément A un cation inorganique de césium (Cs^+), ou bien un petit cation organique (le plus souvent du méthylammonium ($\text{MA}^+ : \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) ou bien du formamminium ($\text{FA}^+ : \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$)) [4]. Les liaisons entre atomes dans les pérovskites ont un caractère ionique. Dans le cas où le cristal de pérovskite contient un cation organique (MA ou FA), on parle de pérovskite hybride organique-inorganique ou plus simplement pérovskite hybride (PH).

Lorsque le cation entre les octaèdres est trop volumineux, le facteur de Goldschmidt est trop élevé et la structure 3D se sépare en couches, avec des couches d'octaèdres BX_6^{4-} séparées par des couches de ce cation ($\text{A}')^+$: on obtient une pérovskite 2D. Dans le cas des pérovskites halogénées, l'élément A' sera une molécule organique comportant au moins une fonction ammonium terminale NH_3^+ . Contrairement à leurs homologues 3D, les pérovskites 2D ont bien moins de restrictions concernant le choix du cation. Mais, pour pouvoir être incorporée dans la structure 2D, la molécule organique doit présenter les caractéristiques suivantes [5–8] :

1. elle doit posséder un cation à au moins une de ses extrémités (point d'attache avec les octaèdres). Dans le cas des pérovskites

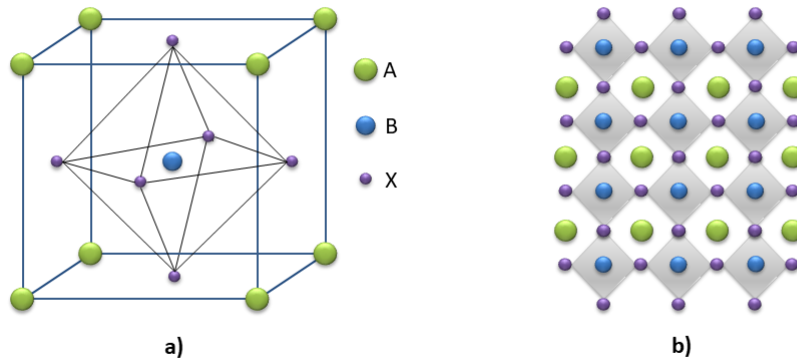


FIGURE 1.1 – Schéma de la structure pérovskite vue **a)** en perspective et **b)** en coupe.

hybrides, il s'agira d'un groupe ammonium $-\text{NH}_3^+$;

2. elle doit avoir une section transverse relativement petite telle qu'elle n'interagisse pas avec les molécules voisines de la couche organique (gênes stériques) ;
3. elle doit pouvoir s'incorporer dans l'espace disponible entre les octaèdres de la couche pérovskite.

Les octaèdres dans les PH 2D peuvent se connecter entre eux de 3 manières différentes : soit ils sont connectés par leurs coins, soit par leurs arêtes, soit par leurs faces (voir [figure 1.2](#)). La grande majorité des pérovskites 2D appartiennent à la classe pour laquelle les octaèdres sont liés par leurs sommets. La structure de ces pérovskites 2D peut être obtenue en découpant la pérovskite 3D selon la direction cristallographique $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou bien $\langle 111 \rangle$, puis en insérant le cation au niveau des coupes. Les pérovskites 2D orientées selon la direction $\langle 100 \rangle$ sont celles qui sont le plus largement étudiées et peuvent être subdivisées en trois catégories[5, 8] :

1. les pérovskites de Ruddlesden-Popper (RP) de formule chimique $(\text{A}')_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ où A' est une molécule organique possédant un groupe ammonium à son extrémité. Dans ce cas, les octaèdres seront séparés par deux molécules A' , liées entre elles par interaction van der Waals et/ou par interactions $\pi - \pi$ si la molécule contient un groupe aromatique. Le groupe ammonium fait

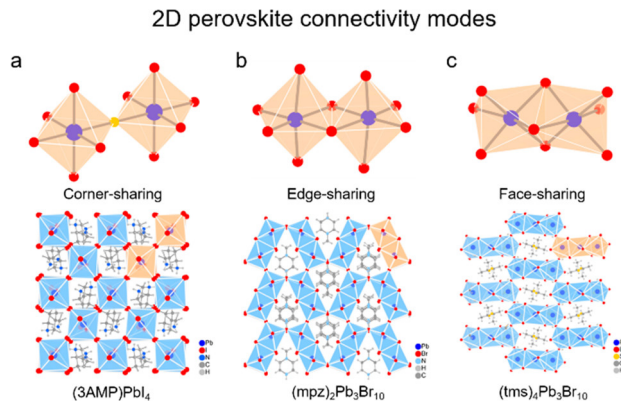


FIGURE 1.2 – Différents modes de connectivités des octaèdres dans les pérovskites 2D : **a**) par les sommets, **b**) par les arrêtes et **c**) par les faces. Reproduit à partir de [8].

le lien entre les octaèdres et la molécule via des liaisons hydrogène. Les octaèdres de deux couches consécutives seront décalés (voir [figure 1.3.a](#)) ;

2. les pérovskites de Dion-Jacobson (DJ) de formule chimique $A'A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ où A' cette fois est une molécule organique comprenant deux groupes ammonium, un à chacune de ses extrémités. Dans ce cas, les octaèdres seront séparés par une seule molécule A' et les octaèdres de deux couches consécutives seront alignés (voir [figure 1.3.b](#)) ;
3. enfin, il y a les pérovskites à cation alterné (ACI en anglais pour "alternating cation in the interlayer space") de formule chimique $A'A_nB_nX_{3n+1}$ où A' est une molécule ou un atome légèrement plus volumineux que A . Jusqu'à maintenant, le guanidinium (GA^+ : $C(NH_2)_3^+$) est le seul cation qui a démontré pouvoir former cette catégorie de pérovskite 2D. Dans cette structure, les octaèdres sont séparés à la fois par A' et par A , les deux cations s'alternant dans la couche organique (voir [figure 1.3.c](#)).

Dans le cadre de ma thèse, je me suis principalement intéressé aux pérovskites RP et les cations que j'ai étudiés furent le phénylétilylammonium (PEA : $C_6H_5C_2H_4NH_3^+$), le 4-fluorophénylétilylammonium (4F-PEA : $4-FC_6H_4C_2H_4NH_3^+$) et le butylammonium (BA : $C_4H_9NH_3^+$), qui sont les cations les plus communément étudiés dans le domaine des pérovskites RP. Ces différentes molécules sont schématisées sur la [figure 1.4](#).

La [figure 1.3.d](#) présente la structure d'une pérovskite 2D pour des

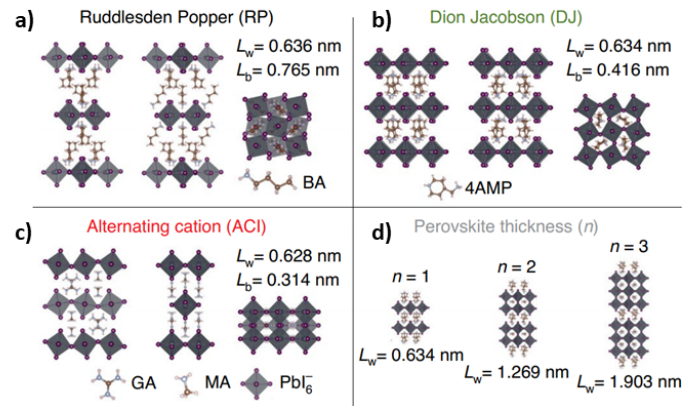


FIGURE 1.3 – Schéma de la structure d'une pérovskite **a)** RP, **b)** DJ et **c)** ACI. **d)** Schéma de la structure d'une pérovskite 2D pour différentes valeurs de n . BA : butylammonium, 4AMP : 4-(aminométhyle)piperidinium, GA : guanidinium, MA : méthylammonium. L_w : épaisseur de la couche pérovskite, L_b : épaisseur de la couche organique. Reproduit à partir de [9].

valeurs de n allant de 1 jusqu'à 3. La couche composée du cation organique est communément dénommée la couche organique, et la couche composée des octaèdres la couche pérovskite. Cette dernière est parfois appelée la couche inorganique mais la présence de MA ou FA lorsque $n > 1$ fait que cette appellation n'est pas strictement correcte. On peut remarquer que le paramètre stœchiométrique n correspond au nombre de feuillet d'octaèdres dans la couche pérovskite. Le paramètre n va définir ce qu'on appelle la phase du cristal. En théorie, il est possible de synthétiser une pérovskite de phase de n donnée en ajustant les proportions stœchiométriques des précurseurs. Mais en réalité, il est difficile de contrôler la phase des cristaux lorsque $n > 1$ car les pérovskites 2D possèdent des énergies de formation très proches. Un film polycristallin de pérovskite 2D sera bien souvent composé de domaines ayant des phases différentes. On parle alors de mélange de phases.

À ce jour, peu d'études ont rapporté avoir réussi à synthétiser des phases de $n > 4$. La phase avec le plus grand n obtenue dans un cristal de pérovskite 2D correspond à $n=7$ et fut obtenue par Soe *et al.* pour la pérovskite RP $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ [11]. Leurs résultats sont synthétisés sur la figure 1.5. Leurs mesures de calorimétrie (figure 1.5.d)

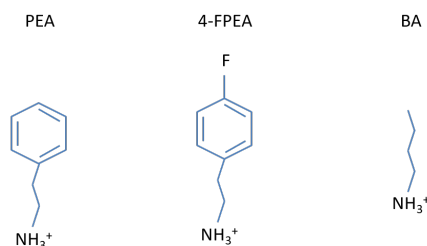


FIGURE 1.4 – Différents cations utilisés dans la synthèse des pérovskites RP étudiés pendant la thèse.

ont révélé que l'enthalpie de formation dans $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ devenait positive au-delà de $n=5$. Cela peut changer l'énergie libre de Gibbs de formation d'une valeur négative à une valeur positive, ce qui rendrait la synthèse de cristaux de phase $n \geq 5$ thermodynamiquement défavorable. Ceci expliquerait la difficulté de synthétiser des cristaux de pérovskites 2D avec des grandes phases.

1.1.2 Propriétés opto-électroniques

À cause de leur composition hybride, il n'était pas clair si les pérovskites 2D devaient être traitées comme un solide moléculaire ou bien un semiconducteur inorganique lorsqu'elles commencèrent à être étudiées dans les années 90. Il est aujourd'hui établi que les PH 2D sont des semiconducteurs à gap direct et qu'elles possèdent une structure de bandes, comme dans les semiconducteurs inorganiques. La structure de bandes dans les PH 2D n'a cependant pas été beaucoup étudiée jusqu'à présent, notamment à cause de la difficulté que cela représente. La difficulté du calcul de la structure de bandes dans les pérovskites 2D est liée à la nature molle de ces matériaux qui entraîne des distortions et des déformations dans la structure cristalline. Il est donc difficile de déterminer les symétries (groupe d'espace) de la structure cristalline, ce qui est nécessaire au calcul des bandes électroniques [12].

En 2002, Umebayashi *et al.* ont étudié la structure électronique de la pérovskite 3D MAPI et de la pérovskite 2D $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ (communément appelée BAPI) en se basant sur des mesures de spectroscopie photoélectronique combinées à un modèle de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO en anglais pour Linear Combination of Atomic Orbitals). Pour mener les calculs numériques, ils employèrent la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais) en prenant une structure cubique pour MAPI (groupe d'es-

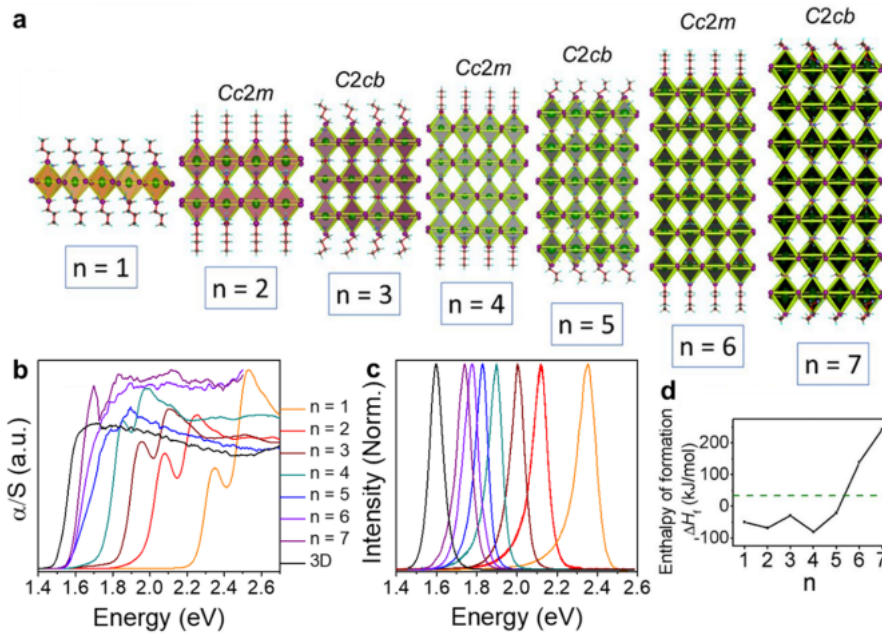


FIGURE 1.5 – **a)** Structure cristalline, **b)** spectres d'absorption, **c)** spectres d'émission et **d)** enthalpies de formation des cristaux de $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour n allant de 1 à 7, accompagné des spectres de MAPI (noir) sur **b)** et **c)**. Reproduit à partir de [10].

pace Pm3m) et orthorhombique pour BAPI (Pbca). Leurs calculs ont montré que, pour les deux cristaux, le maximum de la bande de valence est constitué principalement d'états antiliants σ , composés des orbitales 6s du plomb et 5p de l'iode; et le minimum de la bande de conduction est constitué principalement d'états antiliants σ des orbitales 6p du plomb et 5s de l'iode. Le diagramme d'énergie d'une molécule de $(\text{PbI}_6)^{4-}$ (0D), de MAPI (3D) et de BAPI (2D) est illustré sur la [figure 1.6.a](#). Ils ont obtenu que le gap est direct dans les deux cristaux et se trouve au point R ($\mathbf{k}_R = (1/2, 1/2, 1/2)$) de la zone de Brillouin (ZB) pour MAPI et au point Γ ($\mathbf{k}_\Gamma = (0, 0, 0)$) pour BAPI [13]. La présence d'un gap direct est une propriété commune des pérovskites hybrides, ce qui leur confère un coefficient d'absorption relativement élevé : entre 10^4 cm^{-1} et 10^5 cm^{-1} dans les pérovskites 3D [14] et quelques 10^5 cm^{-1} dans les pérovskites 2D [15]. Ils ont également trouvé que la structure de la bande de valence change avec la dimensionnalité et notamment que les bandes deviennent plus étroites lorsqu'on passe du système 3D au système 2D. Ce rétrécissement des bandes serait dû aux distorsions des octaèdres qui sont plus prononcées dans les PH 2D à cause du cation organique. Ces distorsions

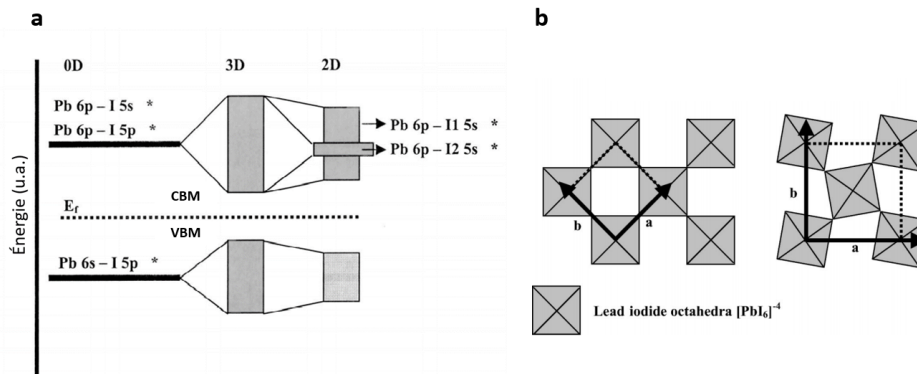


FIGURE 1.6 – **a)** Diagramme d'énergie d'un cluster de $(\text{PbI}_6)^{4-}$ (0D), et les bandes de conduction et de valence de MAPI (3D) et de BAPI (2D). La bande de conduction de MAPI se sépare en deux bandes dans BAPI. I1 : atome d'halogène dans le plan de la liaison Pb-I-Pb. I2 : atome d'halogène hors du plan de la liaison Pb-I-Pb. CBM : minimum de la bande de conduction. VBM : maximum de la bande de valence. **b)** Maille primitive de MAPI (à gauche) et BAPI (à droite) vue le long de l'axe c (vertical au plan des couches). Reproduit à partir de [13].

sont illustrées sur la [figure 1.6.b](#) où un schéma des mailles utilisées pour leurs calculs (projetées dans le plan de la couche pérovskite) est illustré. D'autres calculs de DFT ont montré que l'inclinaison des octaèdres menaient à une augmentation du gap et une réduction de la largeur des bandes de conduction et de valence [16].

Comme les pérovskites hybrides sont composées d'atomes avec un grand numéro atomique, le couplage spin-orbite (SOC en anglais pour spin-orbit coupling) a un effet important sur la structure de bandes. Des calculs de DFT appliqués à MAPI ont confirmé le rôle majeur que joue le SOC, mettant en évidence une levée de dégénérescence importante sur les premières bandes de conduction, avec le minimum de la bande de conduction qui présente un niveau deux fois dégénéré [17]. En 2012, Even *et al.* ont mené des calculs de DFT pour déterminer la structure des bandes électroniques dans 4F-PEPI. Ils ont ainsi mis en évidence que le SOC provoquait une levée de dégénérescence importante sur la bande de conduction mais pas sur la bande de valence [18]. Ce résultat est original car l'effet inverse est généralement observé dans les semiconducteurs conventionnels, avec une levée de dégénérescence sur la bande de valence et pas la bande de conduction.

Dans la plupart des cas, les PH 2D forment des multi-puits quantiques de type I (figure 1.8) où la couche pérovskite joue le rôle du puits et la couche organique celui de la barrière. C'est le cas notamment des pérovskites à base de PEA, 4F-PEA et BA. Le confinement quantique provient de la différence d'énergie de gap entre la couche pérovskite (de l'ordre de 2-3 eV) et la couche organique (supérieure à 5 eV) [19] ainsi que la faible épaisseur de la couche pérovskite (la taille d'un octaèdre étant d'environ 6.4 Å [20]). Le confinement quantique est associé à une énergie de confinement qui va augmenter le gap électronique par rapport au cas 3D. Cette énergie de confinement diminue avec l'épaisseur du puits, et donc avec n , ce qui va se répercuter sur les propriétés optiques de la pérovskite. La diminution de l'énergie de confinement quand n augmente, et donc du gap, va provoquer un décalage vers le rouge des transitions observées dans le spectre d'absorption ou d'émission, comme on peut le voir sur la figure 1.7.

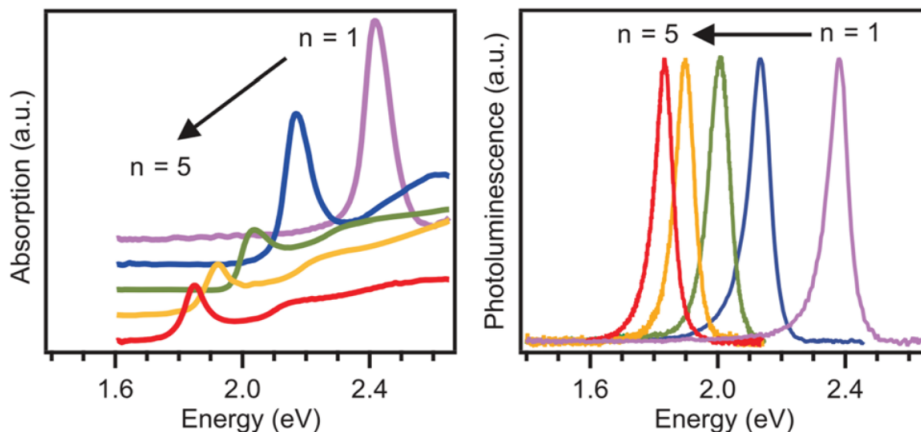


FIGURE 1.7 – Spectre d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) des pérovskites 2D $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour n allant de 1 à 5. Reproduit à partir de [21].

De plus, l'effet de confinement dans les pérovskites 2D est amplifié par le contraste diélectrique entre les couches pérovskite et organique, comme nous le verrons dans la partie 1.2.3. Le fort confinement des charges provoque une attraction coulombienne intense au sein de la paire électron-trou, ce qui les pousse à former un exciton fortement lié. La présence de l'exciton explique les pics d'absorption intenses que l'on observe dans le spectre d'absorption au-dessous du gap électro-

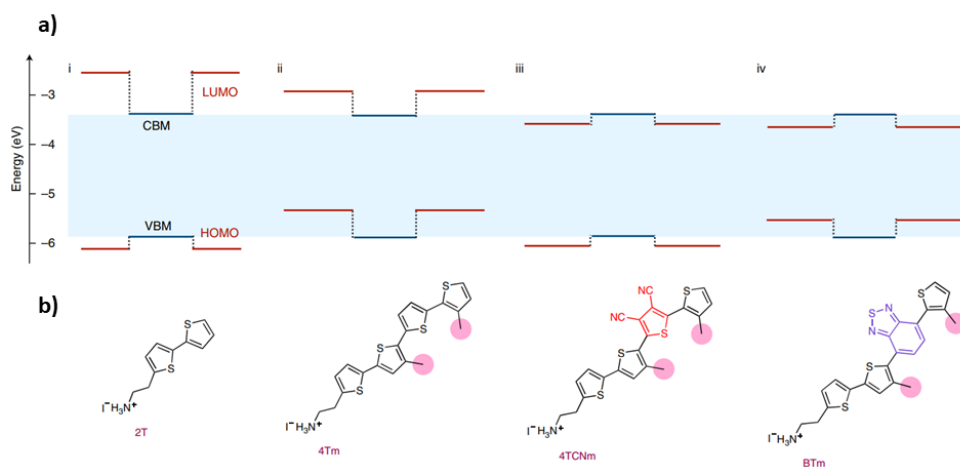


FIGURE 1.8 – **a)** Alignement des bandes d'énergie dans des pérovskites 2D à base de PbI_2 **b)** pour différents cations organiques. (i) et (iv) : puits quantique de type I où les charges sont confinées (i) dans la couche pérovskite ou (iv) dans la couche organique. VBM : maximum de la bande de valence de la couche pérovskite. CBM : minimum de la bande de conduction. HOMO : orbitale occupée la plus haute du cation organique. LUMO : orbitale inoccupée la plus basse. (ii) et (iii) : puits quantique de type II où les électrons et les trous sont confinés dans des couches différentes. Reproduit à partir de [22].

nique. L'énergie de liaison de l'exciton dans les PH 2D est très grande, pouvant atteindre plusieurs centaines de meV pour les faibles valeurs de n . La conséquence de cela est que les propriétés optiques sont dominées par les excitons, même à température ambiante, car l'énergie thermique n'est pas suffisante pour séparer la paire électron-trou ($kT \approx 26$ meV à température ambiante, avec k la constante de Boltzmann et T la température). Les propriétés excitoniques seront plus amplement discutées dans la partie 1.2.

Notons tout de même qu'il existe certains cations pour lesquels il est possible d'obtenir un multipuits quantique de type II, auquel cas les électrons et les trous ne sont pas confinés dans la même couche [22, 23], ou de type I dans lequel les charges sont confinées dans la couche organique et pas la couche pérovskite (voir figure 1.8). On voit donc que les pérovskites 2D présentent des propriétés tout à fait intéressantes pour des applications dans l'opto-électronique, comme nous allons le voir dans la section qui suit.

1.1.3 Applications des pérovskites 2D

1.1.3.1 Les cellules solaires

Les premières études portant sur les pérovskites halogénées remontent à plus d'un siècle, notamment avec le travail de Wells [25] en 1893 sur CsPbX_3 , et le premier article sur une pérovskite hybride date du travail de Weber en 1978 qui synthétisa la pérovskite 3D $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ ($(\text{MA})\text{PbI}_3$, communément appelé MAPI) [26]. Ce n'est cependant qu'en 2009 que les pérovskites hybrides commencèrent à attirer particulièrement l'attention de la communauté scientifique, lorsque MAPI fut utilisée comme absorbeur dans une cellule solaire à pigment photosensible, aussi appelée cellule de Grätzel [27]. Le rendement obtenu à l'époque est faible, seulement 3.8%, mais la technologie des cellules solaires à base de pérovskite hybride a beaucoup évolué depuis. La structure des cellules est notamment passée d'une configuration liquide dans laquelle MAPI était le colorant, communément utilisée pour les cellules organiques, à une configuration solide en couches minces, communément utilisée pour les cellules inorganiques. Le rendement des cellules solaires à base de pérovskite hybride n'a eu de cesse d'augmenter pour atteindre un record impressionnant de 25,5% en 2020 [1]. En une dizaine d'années, le domaine des pérovskites hybrides s'est avéré être un domaine de recherche extrêmement actif démontrant notamment une progression jamais rencontrée pour d'autres technologies photovoltaïques.

Un des principaux avantages des pérovskites hybrides est que ce sont des matériaux pouvant être synthétisés en solution et dont les éléments sont abondants sur Terre. Cette méthode de synthèse est bien plus simple et moins coûteuse énergétiquement que les méthodes utilisées pour les semiconducteurs inorganiques, comme le silicium par exemple. Cependant, la pérovskite MAPI présente un inconvénient : il s'agit de sa stabilité. En effet, ce matériau est peu stable sous conditions ambiantes et se dégrade sous l'effet de l'humidité, de la chaleur et même de la lumière (ce qui est problématique pour une cellule solaire...) [28]. Les premières cellules à base de pérovskites se dégradaient au bout de quelques heures seulement. Même si d'énormes progrès ont été réalisés depuis, la stabilité des cellules solaires pérovskites représente, aujourd'hui encore, un problème majeur qui doit être résolu pour espérer pouvoir produire de l'énergie à grande échelle et à faible coût. Il existe plusieurs alternatives pour remédier à ce problème telles que l'encapsulation, la modification de la structure de la cellule ou encore la modification de la composition chimique de l'absorbeur (la pérovskite). Ces stratégies peuvent évidemment être combinées

entre elles pour l'amélioration des dispositifs.

Concernant la composition chimique de la pérovskite, une des solutions consiste à remplacer la pérovskite 3D par de la pérovskite 2D, ou bien d'utiliser un mélange de 2D et de 3D. Les pérovskites 2D présentent une stabilité accrue par rapport à leurs homologues 3D de par la présence du cation organique hydrophobe dans leur structure cristalline. De plus, les pérovskites 2D sont thermodynamiquement plus stables que les 3D car elles possèdent une enthalpie de formation (ΔH) beaucoup plus faible. Pour MAPbI_3 et MAPbBr_3 , ΔH vaut $34.50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et 6.7 kJ.mol^{-1} respectivement, alors que pour les 2D avec $n < 5$, cela peut descendre jusqu'à -50 kJ.mol^{-1} [29]. Cependant, les énergies de formation des pérovskites 2D dont $n > 1$ sont très proches les unes des autres. Il est donc difficile de contrôler l'homogénéité de la phase dans les couches minces polycristallines. Or, la plupart des dispositifs sont composés de couches minces polycristallines et sont donc composés d'un mélange de phases.

Bien que les pérovskites 2D soient plus stables que les 3D, elles présentent en revanche des propriétés moins adaptées pour le photovoltaïque. Elles ont par exemple une énergie de gap plus grand, ce qui fait qu'elles absorbent moins le spectre du Soleil. Pour cette raison, les cellules solaires sont généralement composées de phases de $n \geq 3$, car elles possèdent un gap situé dans le rouge. La première cellule solaire utilisant de la pérovskite 2D comme absorbeur fut réalisée en 2014 par l'équipe de Karunadasa. Ils obtiennent à l'époque un rendement de 4,7% [30] avec la pérovskite RP $(\text{PEA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ composée majoritairement de $(\text{PEA})_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n=3$). La méthode qui était généralement utilisée alors pour synthétiser le film de pérovskite 2D consistait à déposer une solution de précurseurs par spin-coating à température ambiante. Mais cette méthode produit des cristaux dont les couches sont orientées parallèlement au substrat (figure 1.9a). Or, dans une cellule solaire à base de PH 2D, il est préférable que les couches soient perpendiculaires au substrat (figure 1.9b) car les couches organiques sont isolantes et bloquent le passage des charges. En 2016, Tsai *et al.* réalisent une cellule solaire à base de $(\text{BA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, avec une majorité de $\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ ($n=4$), et réussissent à synthétiser des couches perpendiculaires au substrat en utilisant la méthode de "hot-casting". Grâce à cette technique, ils purent augmenter la densité de courant traversant la cellule et obtinrent un rendement impressionnant de 12% [31], bien au-dessus de ce qui avait été obtenu précédemment. La méthode de "hot-casting" consiste à chauffer le substrat à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ avant d'y déposer la solution de précurseurs de la pérovskite par spin-coating. Cette méthode permet d'obtenir des films de très

bonne qualité cristalline avec des gros grains et des couches perpendiculaires au substrat. D'autres techniques pourraient favoriser la croissance des films pérovskite perpendiculairement au substrat telles que l'addition de Cs avec le MA, des additifs à base de chlore (Cl) et l'utilisation d'un mélange de DMSO (diméthylsulfoxyde) et DMF (N,N-diméthylformamide) comme solvant à la place du DMF seul [32]. Ces techniques contribuent également à améliorer la morphologie du film de pérovskite.

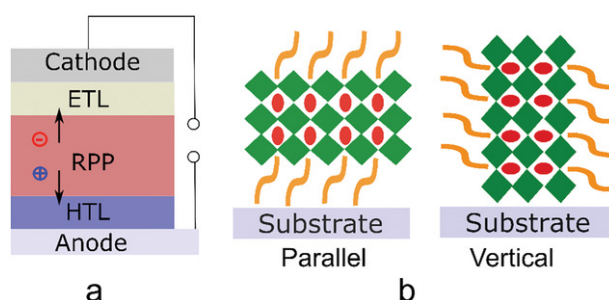


FIGURE 1.9 – a) Schéma d'une cellule solaire. De bas en haut : l'anode, la couche transporteuse de trous, la pérovskite RP (absorbant), la couche transporteuse d'électrons et la cathode. Reproduit à partir de [29]

Les bons rendements obtenus avec les pérovskites 2D sont d'autant plus étonnants que l'énergie de liaison de l'exciton y est élevée. Par exemple, dans $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ ($n=4$), l'énergie de liaison vaut 135 meV [20], ce qui est bien au-dessus de kT à température ambiante. Il faudrait donc fournir beaucoup d'énergie pour séparer les paires électron-trou, ce qui réduirait le rendement de la cellule de manière significative. Il y a donc sûrement un mécanisme de dissociation de l'exciton dans les pérovskites 2D mais la manière dont celui-ci s'effectue n'est pas claire. Certains ont proposé que l'exciton se dissocie de manière efficace au niveau des joints de grains [21], mais cela reste à vérifier.

Comme pour les pérovskites 3D, les défauts présents dans le film de pérovskite représentent également un facteur limitant à l'efficacité des cellules solaires. On peut notamment citer les joints de grain qui sont souvent la cause de recombinaisons non radiatives. Cela se traduit par une moins bonne performance de la cellule et notamment une tension de court-circuit plus faible [33]. Ces défauts peuvent également piéger les excitons et provoquer leur recombinaison avant qu'ils ne se dissocient en paires électron-trou, réduisant ainsi le photo-courant. La morphologie du film est donc un point à optimiser pour augmenter l'efficacité des dispositifs. Le film doit être le plus homogène possible et

présenter des grains larges et sans craquelure. La morphologie peut être améliorée en jouant sur la composition chimique du matériau et les proportions stœchiométriques des précurseurs [29, 34]. On peut donc espérer améliorer les rendements des cellules à base de pérovskite 2D en améliorant la morphologie des films synthétisés. Grâce à toutes ces améliorations, d'énormes progrès ont été réalisés et des rendements supérieurs à 18% ont notamment été obtenus sur des cellules pérovskites 2D à base de 3-bromobenzylammonium d'iode (3BBAI), de MA, de Pb et de I[35].

Cependant, les cellules à base uniquement de pérovskites 2D présentent toujours des rendements inférieurs à celles des pérovskites 3D. À l'heure actuelle, les cellules contenant des pérovskites 2D les plus performantes sont les cellules qui sont composées d'un mélange de pérovskite 2D et de pérovskite 3D. Les recherches s'orientent donc principalement vers des hétérostructures 2D/3D afin de tirer parti de la grande efficacité des 3D et de la stabilité des 2D. De nombreux dispositifs à base de 2D/3D dépassent les 3D en terme de performances. Certains rendements les plus hauts reportés dans la littérature ont d'ailleurs été obtenus avec des 2D/3D, atteignant bien souvent des valeurs supérieures à 20%. À ce jour, le record de rendement pour une cellule 2D/3D est de 24.8% [36] et les cellules les plus stables ont pour l'instant démontré une durée de vie d'au moins 1 an sous illumination solaire simulée et à une température de 55 °C [37].

En fonction de la concentration de PH 2D et de la méthode de synthèse utilisée, le film de pérovskite sera soit composé de micro-cristaux de 2D et de 3D (figure 1.10.b), soit d'une couche de 2D par-dessus la couche de 3D (figure 1.10.c), soit de micro-cristaux de 3D séparés par de la 2D au niveau des joints de grains (figure 1.10.d). Il y a trois principales méthodes qui sont utilisées actuellement pour synthétiser les cellules à base de 2D/3D qui sont : l'incorporation en volume [38], le traitement de surface [39] et la déposition en phase vapeur [40].

Dans le cas de l'incorporation en volume, le cation est directement incorporé dans la solution de précurseurs de la pérovskite 3D. Cette solution est ensuite spin-coatée sur le substrat, suivi d'un recuit. Cette méthode de synthèse a démontré la capacité de stabiliser les pérovskites 3D $FAPbI_3$ [42] et $CsPbI_3$ [43]. Dans les films synthétisés par cette technique, la pérovskite 2D se situe préférentiellement aux joints de grain de la pérovskite 3D et permet d'y passiver les défauts.

Dans la méthode du traitement de surface, une solution précurseur du cation organique est préparée et déposée par spin-coating

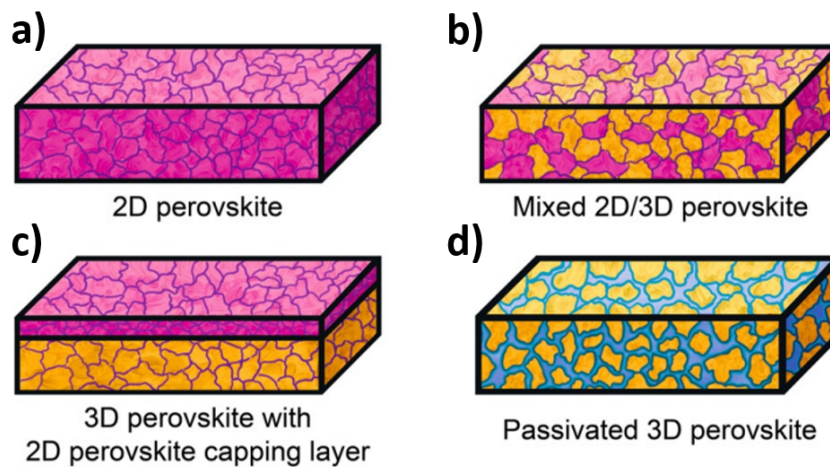


FIGURE 1.10 – Morphologie du film de pérovskite 2D/3D en fonction des conditions de synthèse. Reproduit à partir de [41].

au-dessus du film de pérovskite 3D déposé au préalable sur substrat. Une variation de cette méthode dans laquelle il n'y a pas de spin-coating et pouvant être appliquée à une production de masse consiste simplement à tremper le film de 3D dans la solution de cations [39]. Lorsque le dépôt de la solution est suivi d'un recuit, la pérovskite 2D se forme à la surface du film. Certaines études ont démontré obtenir de bons résultats sans passer par la phase de recuit, se pose alors la question de savoir si la pérovskite 2D est nécessaire pour stabiliser et passiver les défauts de surface de la pérovskite 3D ou bien si la présence du cation organique hydrophobe seul suffit [44, 45].

Concernant la synthèse par déposition en phase vapeur, plusieurs méthodes ont été utilisées. Par exemple, une co-évaporation thermique de poudres de cations et de MAI par dessus une couche déposée de PbI_2 et MAI a été utilisée pour fabriquer une pérovskite 2D/3D synthétisée entièrement par phase vapeur [46]. Une synthèse en solution assistée par phase vapeur a également été reportée dans laquelle les poudres d'aryl ou alkylammonium et d'halogène furent déposées sur un film de pérovskite 3D, avec une boîte de Petri couvrant le dessus et la poudre était chauffée pendant environ une heure [47]. Dans ce cas, la pérovskite 3D est déposée en solution et seule la 2D est déposée en phase vapeur. Ces méthodes de synthèses sous vide produisent en général des cristaux avec une phase plus homogène les cristaux sont plus uniformes, plus lisses et présentent moins de défauts que les films synthétisés en solution [46]. En revanche, les films 2D obtenus

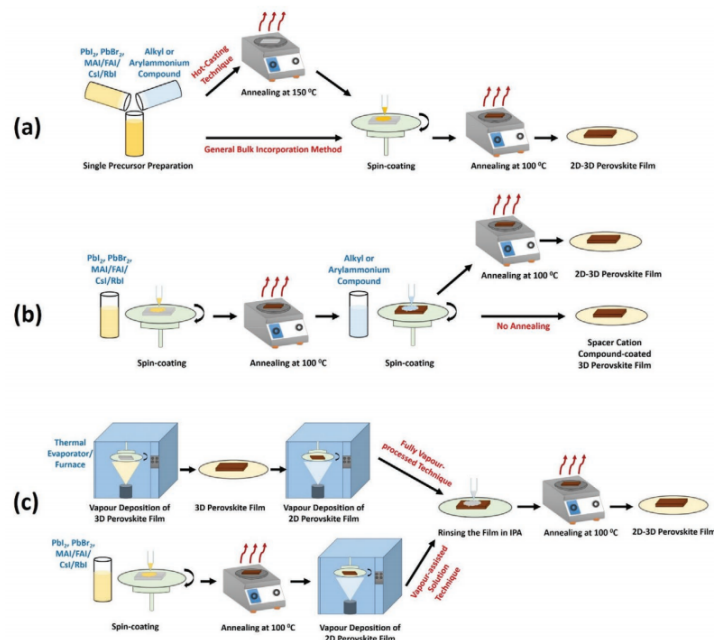


FIGURE 1.11 – Schéma explicatif des méthodes de synthèse utilisées pour la fabrication de films de pérovskite 2D/3D. **a)** Méthode d'incorporation en volume, **b)** de traitement de surface et **c)** de déposition en phase vapeur. Reproduit à partir de [24]

par déposition en phase vapeur présentent des rendements inférieurs aux deux autres méthodes à cause d'une mauvaise orientation cristalline. De plus, c'est une méthode qui est longue à mettre en œuvre, nécessite un vide poussé et un contrôle précis du taux de déposition, si celui-ci est effectué par évaporation thermique. Cela expliquerait pourquoi les études portant sur cette méthode de synthèse sont moins nombreuses que celles portant sur les méthodes en solution. Les différentes méthodes de synthèses sont schématisées sur la [figure 1.11](#).

Les valeurs de rendements de cellules à base de pérovskites 2D/3D sont reportées dans la [figure 1.12](#) pour les différentes méthodes de synthèse. Comme on peut le voir, la méthode de traitement de surface semble être la technique la plus efficace. En plus de posséder de hauts rendements, les dispositifs à base de 2D/3D se sont avérés bien souvent plus stables que les 3D pures. L'amélioration de la stabilité par l'incorporation de la 2D peut s'expliquer par l'hydrophobie du cation organique [44], la suppression de la migration des ions [44] et la passivation des défauts dans la pérovskite 3D, au niveau des joints de grains [38, 42] et des interfaces entre la 3D et les couches de transport

de charges [39]. Malgré tout, la stabilité sur le long terme exigée par les industriels (environ 30 ans) n'est pas encore atteinte.

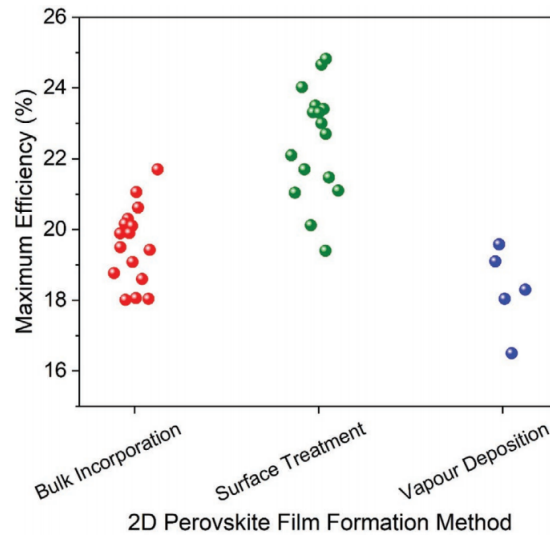


FIGURE 1.12 – Quelques rendements reportés dans la littérature pour des cellules 2D/3D en fonction de la méthode de synthèse. Reproduit à partir de [24]

1.1.3.2 Les diodes électroluminescentes (DELs)

Les fortes énergies de liaison de l'exciton dans les PH 2D peuvent, a priori, favoriser les recombinaisons radiatives et donc permettre de réaliser des DELs très efficaces. De plus, les pérovskites 2D peuvent couvrir un domaine très large du spectre électromagnétique, allant de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR) [9]. Ceci peut être réalisé en modifiant la composition chimique du cristal, comme c'est le cas pour les pérovskites 3D, mais également en modifiant le paramètre stœchiométrique n .

Le film de pérovskite dans les DELs est généralement déposé par spin-coating, résultant en un film polycristallin composé de plusieurs phases. Il semblerait que les mélanges de phases dans les DELs peuvent contribuer à augmenter le rendement par rapport au cas d'une phase pure car les excitons vont être transférés rapidement (entre 100 fs et 100 ps) des phases à grand gap (faible n) aux phases à petits gap (grand n), réduisant ainsi le piégeage des excitons [48]. Les charges sont alors concentrées dans les phases à grand gap et donc la longueur d'onde d'émission sera dominée par celles-ci.

Les premiers rapports de l'utilisation des pérovskites 2D en tant que couche électroluminescente dans des DELs remontent aux travaux de Nurmikko [49] et Saito [50] dans les années 90 alors qu'ils étudiaient les propriétés optiques de la pérovskite PEPI. Ces derniers trouvent que la tension de seuil est extrêmement élevée (24 V) et le rendement est faible à cause de la mauvaise conductivité électrique des pérovskites 2D et de la recombinaison non radiative rapide des excitons, causée par le fort couplage exciton-phonon à température ambiante. Ainsi, similairement aux cellules solaires, les recherches sur les DELs à base de pérovskite 2D se sont concentrées sur les phases $n > 1$. Plusieurs records ont été établis depuis 2016 dans le domaine des DEL pérovskites, avec par exemple une efficacité quantique externe (EQE) de 8.8% et une radiance de $80 \text{ W.srad}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour une DEL à base d'un mélange de phases de $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ (avec $n=5$ en moyenne), surpassant ainsi ce qui avait été obtenu pour MAPI [48]. En 2018, l'équipe de Di et ses collaborateurs parviennent à obtenir une EQE record de 20.1% en incorporant la pérovskite 2D dans un polymère à grand gap (poly-HEMA : poly(2-hydroxyéthylméthacrylate), réduisant ainsi les recombinaisons non radiatives en volume et aux interfaces [51]. Ils utilisèrent un mélange de phases de la pérovskite $(\text{NMA})_2(\text{FA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ (NMA : 1-naphtyl-méthylammonium). La PL de leur dispositif est dominée par les cristaux à grands n , avec une émission à 800 nm.

1.1.3.3 Les lasers

Les lasers à base de pérovskite halogénée sont également un autre type de dispositif étudié depuis plusieurs années. L'émission spontanée amplifiée (ASE : Amplified Spontaneous Emission) fut observée pour la première fois dans les pérovskites halogénées en 2014 sur une couche mince de MAPI [53]. L'effet laser fut par la suite démontré dans des cavités verticales [54, 55], dans des nanoplaquettes [56] et dans des films minces polycristallins [57]. Grâce aux propriétés physico-chimiques des pérovskites halogénées, l'effet laser fut réalisé sur l'ensemble du spectre visible en modifiant la composition chimique du matériau. C'est ce qu'on peut observer sur la [figure 1.13](#) où l'émission laser de nanofils de CsPbX_3 est représentée pour différentes compositions de l'halogène ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I) [58]. Notons que les lasers pérovskites sont pompés optiquement et que l'obtention de l'effet laser par pompage électrique n'a pas encore été démontré. De plus, l'instabilité des pérovskites sous l'effet de la chaleur fait que la majorité des lasers à base de pérovskite sont pompés par des lasers pulsés de durée femtoseconde ou picoseconde. Le pompage optique par des

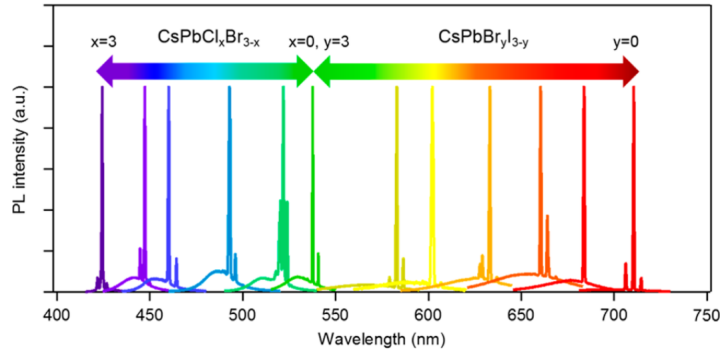


Figure 6. Broad wavelength-tunable lasing from single-crystal NWs of CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$).

FIGURE 1.13 – Spectre d'émission laser de nanofils monocristallins de CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I). Reproduit à partir de [58].

impulsions courtes permet de minimiser l'échauffement du matériau lors de l'absorption. Les études ont montré que le rendement quantique et le facteur de qualité augmentent avec la qualité cristalline du film pérovskite. Le facteur de qualité dans les cavités à base de pérovskite varie entre quelques centaines et quelques milliers [59, 60]. Le seuil quant à lui varie entre des valeurs inférieures au $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ jusqu'à quelques centaines de $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Par exemple, un faible seuil de $0.22 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ fut rapporté dans un nanofil de MAPI possédant une très bonne cristallinité, de même qu'un gain optique élevé (3600 cm^{-1} [61]). Des couches minces de MAPI de très bonne cristallinité ont démontré un gain optique supérieur à 3000 cm^{-1} [62] et un rendement quantique de PL quasiment égal à 1 dans des nanofils de MAPI [61].

Concernant les PH 2D, l'émission laser fut observée pour la première fois par Kondo *et al.* dans une cavité à base de $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ jusqu'à 40 K [63]. L'effet laser dans les pérovskites 2D ne fut cependant observé à température ambiante que récemment. En 2018, Raghavan *et al.* ont observé une émission laser provenant de monocristaux de $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour $n = 1, 2$ et 3 pour une excitation pulsée inférieure à $4 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ [64]. En 2020, Qin *et al.* réussirent à obtenir l'effet laser dans un dispositif à base d'un mélange de phases de $(\text{A}')_2(\text{FA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ ($\text{A}' = \text{PEA}$ ou NMA), avec $n \geq 8$ en moyenne, pompé optiquement par un laser solide CW à 488 nm [65]. Notons que leur laser fonctionnait en continu et pas en pulsé, ce qui constitua un réel progrès dans le domaine des lasers à pérovskite. Ils mesurèrent un seuil à $45 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour NMA et $59 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour PEA. Très récemment, Zhang *et al.* ont obtenu l'effet laser dans une microcavité dont

le milieu amplificateur fut une couche mince exfoliée d'un monocristal de PEPI [66]. Eux aussi réussirent à faire fonctionner le dispositif avec une excitation continue à 488 nm. Le seuil laser fut observé à seulement 5.7 W.cm^{-2} .

1.2 Propriétés excitoniques des pérovskites 2D

1.2.1 Excitons

Lorsqu'un semiconducteur est excité à travers l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à l'énergie du gap, notée E_g , une paire électron-trou se forme. Cette paire électron-trou va interagir via l'attraction coulombienne et former un état lié : cet état lié est ce qu'on appelle un exciton. Cet exciton est caractérisé par une énergie de liaison, qui correspond à l'énergie d'attraction entre l'électron et le trou.

Il existe 2 types d'exciton : l'exciton de Frenkel, ou exciton lié, et l'exciton de Wannier-Mott, ou exciton libre. L'exciton de Frenkel présente une forte énergie de liaison (plusieurs centaines de meV) et possède un rayon beaucoup plus petit. De plus, il est très localisé dans le cristal car lié à un atome ou une molécule. L'exciton de Frenkel est généralement observé dans les semiconducteurs organiques ou dans les isolants.

L'exciton de Wannier-Mott quant à lui présente une énergie de liaison généralement plus faible (quelques meV ou dizaines de meV) et possède un rayon plus large (de l'ordre du nm ou plus), recouvrant un grand nombre d'atomes ou mailles du réseau cristallin. Il est délocalisé et libre de se mouvoir dans le cristal. Pour cette raison, il est également appelé exciton libre. Ce type d'exciton est généralement présent dans les semiconducteurs inorganiques. Les deux types d'excitons sont schématisés sur la [figure 1.14](#).

Comme l'exciton de Wannier-Mott s'étend sur beaucoup de mailles, on peut faire l'approximation que celui-ci se déplace dans un matériau diélectrique uniforme. On peut alors traiter l'exciton de Wannier comme un système hydrogénoïde plongé dans un milieu de constante diélectrique ϵ . La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'exciton libre conduit à des états propres caractérisés par les nombres quantiques N (nombre quantique principal), l (nombre quantique azimutal) et m_l (nombre quantique magnétique). Par analogie avec l'atome d'hydrogène, les états propres de l'exciton sont notés N_s pour $l=0$, N_p pour $l=1$, etc. L'état $1s$ représente l'état fondamental de l'exciton et les états

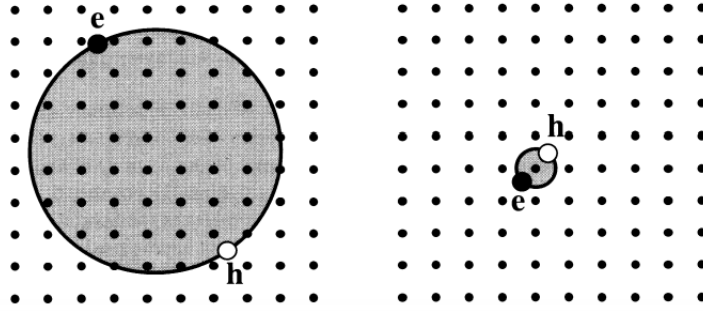


FIGURE 1.14 – Représentation dans l'espace d'un exciton de Wannier (à gauche) et d'un exciton de Frenkel (à droite). Reproduit à partir de [67].

$N > 1$ les états excités. On peut montrer que l'énergie propre de l'exciton de Wannier pour l'état N_s s'écrit :

$$E_{N_s}(\vec{K}) = E_g - E_{L,N_s} + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2\mu} \quad (1.2)$$

avec E_g l'énergie du gap électronique, E_{L,N_s} l'énergie de liaison de l'état N_s , \vec{K} le vecteur d'onde du centre de masse de l'exciton et μ sa masse réduite. Le diagramme d'énergie de l'exciton est donc composé de bandes paraboliques dont les minima se situent en $E_g - E_{L,N_s}$. L'énergie de liaison de l'état 1s, $E_{L,1s}$, correspond à l'énergie de liaison de l'exciton. C'est l'énergie qu'il faut fournir pour le ioniser : la paire électron-trou peut être alors considérée comme libre. Cette énergie sera noté E_L par la suite : $E_L = E_{L,1s}$. Un schéma de la structure de bande de l'exciton libre est schématisé sur la [figure 1.15.a](#).

La présence d'excitons influence les propriétés optiques du semiconducteur et notamment le bord d'absorption. On peut observer des pics d'absorptions très intenses à des énergies inférieures au gap électronique, et l'absorption augmente dans le continuum à proximité du gap [68], comme indiqué sur la [figure 1.15.b](#). pour un semiconducteur à gap direct.

Dans un matériau 3D, l'énergie de liaison de l'état N_s de l'exciton s'exprime comme :

$$E_{L,N_s} = -\frac{R_X}{N^2} \quad (1.3)$$

avec R_X l'énergie de Rydberg pour l'exciton, donné par

$$R_X = R_y \frac{\mu}{m_0 \varepsilon^2} \quad (1.4)$$

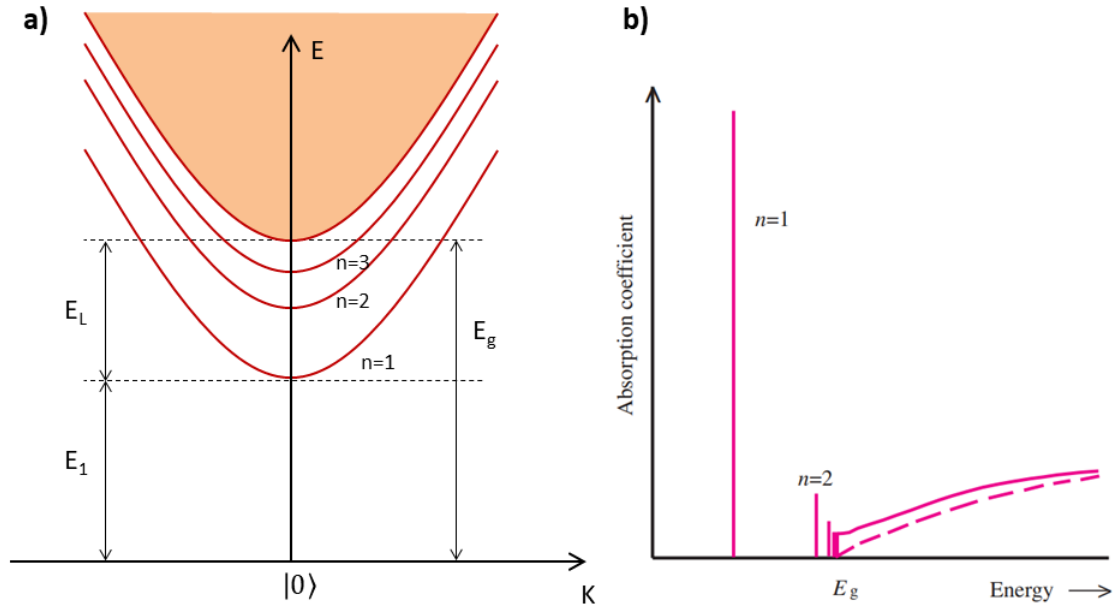


FIGURE 1.15 – Schéma des bandes d'énergie de l'exciton libre. E_g : énergie du gap électronique, $E_L = E_g - E_{1s}$: énergie de liaison de l'exciton. **b)** Spectre d'absorption avec (traits pleins) et sans (pointillets) exciton. En réalité les pics d'absorption ont une certaine largeur, principalement à cause de l'interaction avec les phonons. Reproduit à partir de [69].

où R_y représente l'énergie de Rydberg (13,6 eV) et m_0 la masse de l'électron libre.

Le rayon de l'orbite électron-trou peut s'exprimer :

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon N^2 a_B = N^2 a_X \quad (1.5)$$

où a_B est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène et a_X le rayon de Bohr de l'exciton.

$$a_X = \frac{m_0}{\mu} \epsilon a_B$$

Dans un puits quantique idéal (cas purement 2D), c'est-à-dire dont les barrières sont infinies et la largeur tend vers 0, l'énergie de liaison de l'exciton est modifiée et s'exprime comme [70, 71] :

$$E_{L,Ns} = -\frac{R_X}{(N - 1/2)^2} \quad (1.6)$$

On voit donc que le confinement quantique augmente l'énergie de liaison de l'exciton ($N = 1$) et que celle-ci est multipliée par 4 dans le cas

2D par rapport au cas 3D.

1.2.2 Excitons dans les pérovskites 2D

Malgré la petite taille de l'exciton dans les pérovskites 2D (entre 1 et 2 nm [20, 49, 72–74]), l'exciton dans les pérovskites 2D est bien décrit avec le modèle de Wannier. L'exciton dans les pérovskites 2D peut donc être traité comme un système hydrogénoïde confiné en deux dimensions, dans l'approximation de la masse effective. La masse réduite de l'exciton dans les PH 2D est du même ordre de grandeur que dans les 3D, soit environ $0.1m_0$ [20, 49, 75]. En général, les pérovskites 2D présentent de fortes énergies de liaison de l'exciton qui s'expliquent en partie par le confinement quantique des charges dans la couche pérovskite. Cet effet de confinement va augmenter l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, et donc l'énergie de liaison de l'exciton.

Cependant, le confinement quantique à lui seul ne suffit pas à expliquer les fortes énergies de liaison observées dans les pérovskites 2D. Par exemple, l'énergie de liaison dans les pérovskites RP $n = 1$ (PEA)₂PbI₄ (communément appelée PEPI) et BAPI furent estimées à 220 meV [49, 76] et 470 meV [20] respectivement. Comme nous l'avons vu précédemment, la théorie prévoit que, pour un exciton de Wannier confiné en 2 dimensions, l'énergie de liaison est multipliée par 4 par rapport au cas 3D, sans confinement. Or, l'énergie de liaison dans la pérovskite 3D MAPI est de 16 meV à basse température, et seulement quelques meV à température ambiante [75]. On voit donc que, même en multipliant par un facteur 4, l'énergie de liaison reste bien inférieure aux valeurs susmentionnées pour PEPI et BAPI. De plus, la différence d'énergie de liaison entre PEPI et BAPI est grande, on voit donc que la nature du cation organique a un effet conséquent sur l'énergie de liaison de l'exciton.

Ces observations s'expliquent par le contraste diélectrique entre les couches pérovskite et organique qui induit un effet de confinement diélectrique.[49, 77] Dans le cas des PH 2D, la couche organique possède une constante diélectrique plus faible que la couche pérovskite dans laquelle sont confinées les charges. Par exemple, dans BAPI, la constante diélectrique de la couche pérovskite est estimée entre 4 et 5.2 et celle de la couche organique à 2.2 [20]. La faible constante diélectrique de la couche organique va diminuer l'écrantage du champ électrique de la paire électron-trou et donc renforcer leur interaction coulombienne.

Le confinement diélectrique explique donc la forte augmentation de

l'énergie de liaison de l'exciton dans les pérovskite 2D par rapport à ce qu'on attendrait pour un simple puits quantique. Il explique également la variation de l'énergie de liaison en fonction du cation : la constante diélectrique étant plus élevée dans PEA que dans BA, le contraste diélectrique sera plus faible dans PEPI que dans BAPI, de même que l'effet de confinement.

1.2.3 Effets de confinement

Comme nous l'avons vu précédemment, les effets de confinement dans les PH 2D sont importants et vont dépendre à la fois de la nature du cation organique, pour le confinement diélectrique, et de l'épaisseur de la couche pérovskite pour le confinement quantique. Ainsi, le nombre d'octaèdres dans la couche pérovskite, et donc la stœchiométrie du matériau (n), va grandement impacter les propriétés opto-électroniques. Lorsque $n=1$, on a un matériau 2D dans lequel les charges sont fortement confinées. À l'inverse, lorsque $n = \infty$, on a un matériau 3D dans lequel les charges sont libres. Les pérovskites 2D représentent donc un système unique dans lequel on peut étudier continûment les effets de la dimensionalité du matériau sur ses propriétés excitoniques et électroniques.

C'est ce qu'ont fait Blancon *et al.* lorsqu'ils étudièrent les propriétés de l'exciton dans $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour n allant de 1 à 5 [20]. Ils ont trouvé que l'énergie de liaison de l'exciton variait de 470 meV pour $n = 1$ à 125 meV pour $n = 5$. Pour obtenir les valeurs de ces énergies de liaison, ils ont dû procéder à des calculs numériques basés sur un modèle complexe et ont finalement proposé une équation empirique simple donnée par :

$$E_L = \frac{E_0}{\left(1 + \frac{\alpha-3}{2}\right)^2} \text{ avec } \alpha = 3 - \gamma e^{-\frac{L_p}{2a_0}} \quad (1.7)$$

où E_L représente l'énergie de liaison de l'exciton, E_0 et a_0 ($= 4.6$ nm) sont respectivement l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton dans la pérovskite 3D, L_p est la largeur du puits quantique, α la (pseudo-)dimension dans laquelle l'exciton est confiné (entre 1 et 3) et γ un facteur empirique qui sert à prendre en compte le confinement diélectrique. Dans un confinement purement quantique, $\gamma = 1$. Pour BAPI un coefficient de 1.76 fut utilisé pour ajuster les valeurs obtenues expérimentalement. On expliquera dans le paragraphe suivant comment ces valeurs expérimentales ont été obtenues. Cette différence s'explique par le confinement diélectrique qui joue un rôle majeur dans les PH 2D. Ils ont comparé les valeurs de α et E_L dans le cas

d'un confinement quantique pur et dans le cas où on utilise le modèle empirique avec $\gamma = 1.76$, pour montrer l'importance du confinement diélectrique (figure 1.16). On voit que ce modèle permet de prendre en compte le confinement diélectrique tout en gardant une expression relativement simple pour l'énergie de liaison de l'exciton. On remarque sur la figure 1.16 que le confinement diélectrique augmente significativement l'énergie de liaison de l'exciton et que celle-ci diminue plus rapidement en fonction de n que dans le cas d'un confinement quantique pur. D'après leur modèle, les excitons dans BAPI sont stables à température ambiante jusqu'à $n=20$, au-delà on passe dans un régime de charges libres ($E_L < k_B T$).

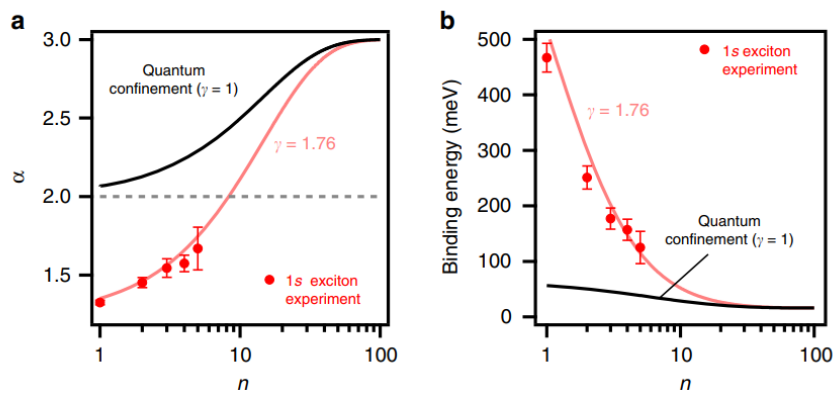


FIGURE 1.16 – **a)** Coefficient dimensionnel α en fonction de l'épaisseur du puits (n) pour le cas d'un confinement quantique pur (noir) et pour BAPI (rouge) en ajustant le coefficient γ à 1.76. **b)** Énergie de liaison dans le cas d'un confinement quantique pur (noir) et avec le modèle empirique utilisant $\gamma = 1.76$ (rouge). Reproduit à partir de [20].

Les auteurs ont mesuré expérimentalement l'énergie de liaison de l'exciton en utilisant une série de mesures d'absorption, de photoluminescence (PL) et d'excitation de la PL (PLE). Cependant, ils ne purent résoudre la transition correspondant au gap électronique dans leurs spectres. Néanmoins, les transitions correspondant aux états 1s, 2s et 3s de l'exciton purent être identifiées, comme indiqué sur la (figure 1.17). Ils calculèrent donc l'énergie du gap E_g en supposant que le confinement diélectrique n'impactait pas l'énergie des états 2s et 3s de l'exciton [78] et que leur énergie pouvait s'exprimer selon un système hydrogénoïde confiné en 2 dimensions : $E_{Ns} = E_g - R_y / (N - 1/2)^2$ ($N = 2$ ou 3). On peut ainsi en déduire E_g après avoir identifié l'énergie des pics des états 2s et 3s sur les spectres d'absorption et

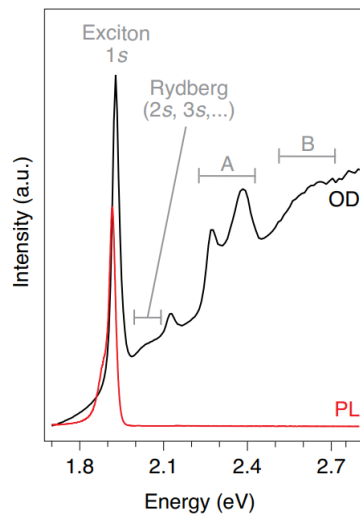


FIGURE 1.17 – Spectre d’absorption (noir) et de PL (rouge) d’un cristal de $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ ($n=4$) à 5K. On peut observer dans le spectre d’absorption les transitions correspondant à la série de Rydberg pour l’exciton (niveaux 1s, 2s, ...), la transition depuis le continuum des états (exciton ionisé) et des transitions correspondant à des transitions électroniques bande à bande au-delà du gap électronique (nommées A, B et C). Reproduit à partir de [9].

de PLE. Enfin, l’énergie de liaison de l’exciton fut déterminée en soustrayant cette énergie de gap à l’énergie du pic de PL, correspondant à l’énergie de l’état 1s de l’exciton : $E_L = E_g - E_{1s}$.

1.2.4 Interactions exciton-phonon

L’interaction exciton-phonon dans les PH 2D constitue un sujet d’actualité et semble jouer un rôle important dans les propriétés physiques de ces matériaux. En effet, la nature molle et ionique du réseau cristallin dans les pérovskites 2D fait que l’on peut s’attendre à de fortes interactions entre l’exciton et les modes de phonons. En particulier dans les pérovskites RP où les faibles liaisons entre molécules de la couche organique rendent la structure dynamique et désordonnée. L’interaction exciton-phonon dans les PH 2D peut fortement influencer les spectres d’émission et d’absorption, en particulier à basse température. Par exemple, une bande large d’émission au-dessous du gap fut observée dans les pérovskites 2D à base de Br et Cl [79]. Ce phénomène fut attribué à l’auto-piégeage de l’exciton, phénomène dans lequel l’exciton se fait piéger par la déformation du réseau qui l’envi-

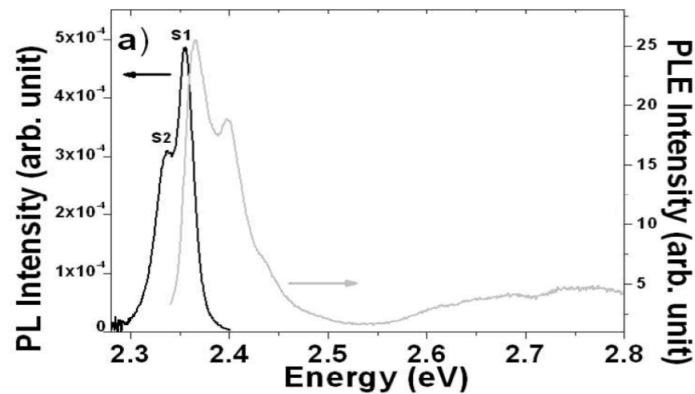


FIGURE 1.18 – Spectre de PL (noir) et de PLE (gris), détectée à l'énergie du pic S2, d'une couche mince de PEPI ($n=1$) à 10 K. Reproduit à partir de [82].

ronne, déformation qui elle-même vient du champ électrique créé par l'exciton [79–81].

En 2010, Gauthron *et al.* étudièrent les spectres de PL et de PLE de PEPI en fonction de la température [82]. Ils observèrent un pic de PL situé à plus basse énergie que le pic de l'exciton libre à basse température (figure 1.18). Ils ont émis l'hypothèse que ce pic était une réplique de phonon car l'énergie des deux pics variait de manière similaire en fonction de la température et l'écart en énergie entre les pics correspond à l'énergie qu'ils ont déterminée pour le phonon optique longitudinal et qui vaut 14 meV. Dans un modèle de Frölich, un couplage exciton-phonon de 70 meV fut également obtenu. C'est plus que 10 fois supérieur à ce qui a été mesuré dans des puits quantiques inorganiques de GaAs [83].

L'interaction exciton-phonon dans les pérovskites 2D sera discutée plus en détail dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

1.2.5 Structure fine de l'exciton

En 1993, Kataoka *et al.* ont mené des études magnéto-optiques sur des couches polycristallines de $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ ($n=1$) jusqu'à 42 T et à 4.2 K [84]. Ils furent les premiers à proposer un modèle pour interpréter la structure fine de l'exciton. Bien qu'ils traitèrent l'exciton comme étant de type Frenkel, leur modèle fut largement repris et permit notamment d'identifier la nature des différents pics observés dans le spectre des PH 2D à base de brome [78, 85], comme indiqué sur la figure 1.19. L'état Γ_5^- correspond à un état doublement dégénéré (dans

l'approximation d'une structure cristalline tétragonale) dont la transition optique vers l'état fondamental est polarisée dans le plan de la couche pérovskite ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ avec \mathbf{c} la direction d'empilement des couches). L'état Γ_2^- correspond aussi à un état brillant mais dont la direction du champ est parallèle à la direction de l'empilement des puits ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) et donc sera souvent inobservable expérimentalement. Enfin, l'état Γ_1^- est un état sombre (transition interdite dans l'approximation dipolaire). La bande M à basse énergie fut attribuée à l'émission du biexciton.

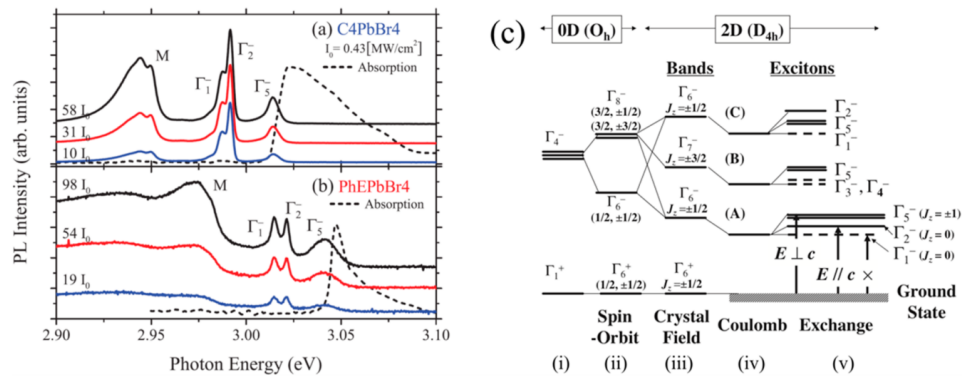


FIGURE 1.19 – Spectres de PL de monocristaux de **(a)** $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ et **(b)** $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ pris à 10 K pour différentes intensités d'excitation. Diagramme d'énergie d'un cristal de $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ au point Γ de la zone de Brillouin. **(c)** (i) bandes de valence et de conduction d'un octaèdre de $[\text{PbBr}_6]$ (ii) avec le couplage spin-orbite et (iii) l'effet du champ cristallin dans une structure tétragonale. Le minimum de la bande de conduction se sépare en trois bandes A, B et C, tandis que le maximum de la bande de valence ne change pas. Les excitons de chaque bande sont séparés par les interactions (iv) coulombienne et (v) d'échange. Reproduit à partir de [17].

La structure fine de l'exciton dans les pérovskites 2D est encore un sujet de recherche actif. On s'intéresse notamment à la nature des niveaux d'énergie au-dessous de l'énergie du gap optique, à savoir s'il s'agit de l'exciton noir ou bien de défauts, et à la séparation en énergie par rapport au niveau de l'exciton brillant [86–89]

1.2.6 Biexcitons

Un biexciton correspond au couplage de deux excitons, c'est donc une interaction à 4 corps (2 électrons et 2 trous). En 1992, Ishihara *et al.* rapportent l'existence d'une bande large dans le spectre d'émission de $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ à basse température (2K) et forte excitation ($100 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$) [77]. Les biexcitons sont plus susceptibles d'apparaître

à forte excitation car la probabilité de formation du biexciton augmente avec la densité d'excitons. Cette bande apparaît 50 meV au-dessous du pic 1s de l'exciton libre et fut attribuée à l'émission de biexciton. Cette conclusion vient notamment de la dépendance quadratique de l'intensité de ce pic avec la puissance d'excitation [90]. L'énergie de liaison du biexciton est définie comme la différence d'énergie entre le pic du biexciton et celui de l'exciton libre. Cette énergie de liaison vaut généralement quelques meV dans les semiconducteurs inorganiques (9 meV pour ZnCdSe/ZnSe à 2K par exemple [91]). Tout comme l'énergie de liaison de l'exciton, il semblerait que le confinement diélectrique ait une forte influence sur celle du biexciton, ce qui expliquerait les grandes valeurs de l'énergie de liaison du biexciton mesurées dans les PH 2D.

Des études plus récentes ont rapporté les mêmes caractéristiques dans le spectre d'émission et attribuèrent le pic de basse énergie à l'émission du biexciton. Des valeurs similaires de l'énergie de liaison furent rapportées, avec par exemple 40 meV dans $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ [63] et 60 meV dans $(\text{BA})_2\text{PbBr}_4$ [92]. Ces fortes énergies de liaison sont favorables à l'émission laser du biexciton qui fut observée jusqu'à 40 K sous pompage optique par Kondo *et al.* en 1998 [63].

1.3 Dynamique de recombinaison des charges dans les pérovskites hybrides

Nous allons résumer ici les principales observations sur la dynamique de recombinaison des charges dans les pérovskites hybrides. Dans une première partie, nous introduirons les principaux mécanismes de recombinaison intervenant dans la dynamique et la description cinétique de ces processus. Ensuite, nous décrirons les modèles proposés pour décrire la dynamique de recombinaison des charges dans les pérovskites 3D et 2D.

1.3.1 Mécanismes de recombinaison dans un semi-conducteur à gap direct

Suite à une excitation à une énergie supérieure à l'énergie du gap, une paire électron-trou est créée. Les charges vont alors relaxer, vers le minimum de la bande de conduction pour l'électron et le maximum de la bande de valence pour le trou, via l'émission de phonons. Ce processus de relaxation intra-bande se déroule, en général, à des échelles de temps inférieures à la picoseconde et est beaucoup plus

rapide que les processus de recombinaison. Après que les charges aient relaxé vers les extrema des bandes, celles-ci peuvent se recombiner de manière radiative ou non-radiative.

La recombinaison radiative bande à bande d'une paire électron-trou libres va donner lieu à l'émission d'un photon d'énergie proche de l'énergie du gap (figure 1.20.a).

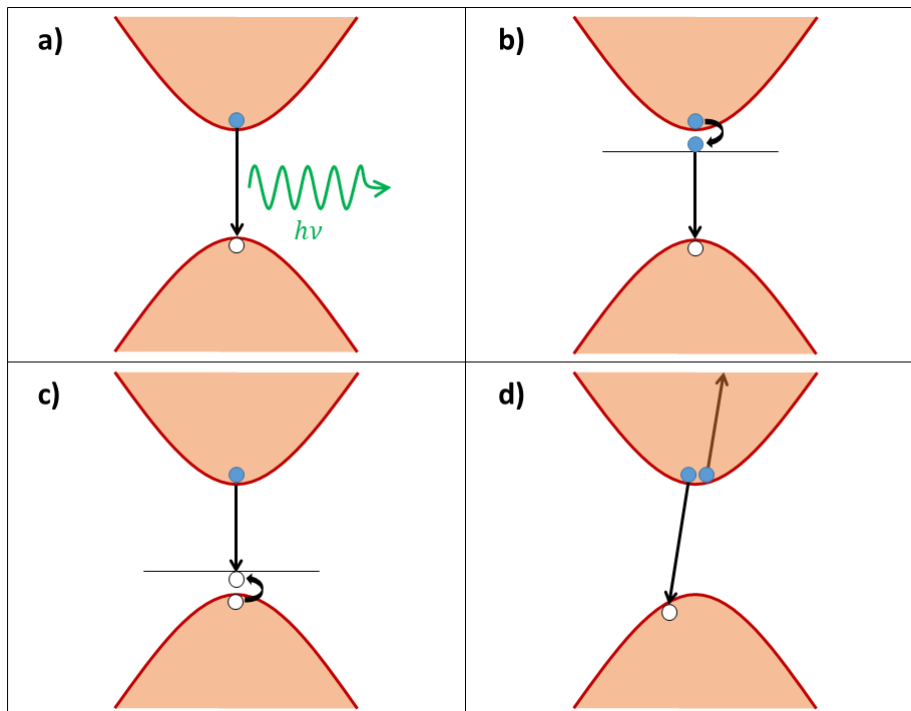


FIGURE 1.20 – Différents mécanismes de recombinaisons dans le schéma de bandes électroniques. **a)** Recombinaison radiative d'une paire électron-trou libres. **b)** Piégeage de l'électron libre puis recombinaison avec le trou libre. **c)** Piégeage du trou libre puis recombinaison avec l'électron libre. **d)** Recombinaison Auger entre 2 électrons et un trou.

Les charges peuvent également se recombiner de manière non-radiative par l'intermédiaire de pièges, des niveaux d'énergie dans le gap, créés notamment par la présence de défauts. L'énergie est alors dissipée sous forme de phonons. En fonction de la position en énergie des pièges, l'électron ou le trou peut être piégé(figure 1.20.b) et c). Des défauts se forment généralement à la surface du semiconducteur liés à la présence de liaisons pendantes. Lorsque les charges se recombinent par l'intermédiaire de ces défauts, on parle de recombinaison de surface.

À forte densité d'excitation, le mécanisme de recombinaison non-

radiatif Auger devient important. C'est un processus non-radiatif à trois corps dans lequel une paire électron-trou va se recombiner en transférant son énergie à un électron (ou un trou), comme schématisé sur la [figure 1.20.d](#).

1.3.2 Description cinétique des processus de recombinaison

1.3.2.1 Recombinaison monomoléculaire

En général, les processus de luminescence, et en particulier les déclin de photoluminescence, peuvent être décrits par des modèles cinétiques qui reposent sur des équations différentielles du premier ordre. Par analogie avec la cinétique chimique, lorsque le processus est proportionnel à une seule population, on parle de processus monomoléculaire. C'est le cas par exemple de la recombinaison d'un exciton. On peut alors écrire :

$$\frac{dn_x}{dt} = -n_x/\tau \quad (1.8)$$

où n_x correspond à la densité d'excitons et τ au temps de vie de l'exciton. Ce dernier comprend les processus radiatifs et non-radiatifs et peut s'exprimer comme :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (1.9)$$

où τ_r et τ_{nr} correspondent au temps de vie radiatif et non-radiatif respectivement.

L'intensité de PL est proportionnelle au taux de recombinaison radiative dans l'équation cinétique. Ainsi, dans le cas d'un processus monomoléculaire, le nombre de photons émis par unité de volume et par unité de temps sera donné par :

$$\begin{aligned} PL(t) &= \frac{n_x(t)}{\tau_r} \\ &= \frac{\eta n_x(t)}{\tau} \end{aligned} \quad (1.10)$$

avec $\eta = \tau_{nr}/(\tau_r + \tau_{nr})$ le rendement quantique de PL.

La solution de l'équation 1.8 est donnée par :

$$n_x(t) = n_{x,0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.11)$$

avec $n_{x,0}$ la densité initiale générée par l'excitation. Le déclin de PL correspond alors à une exponentielle décroissante.

1.3.2.2 Recombinaison bimoléculaire

Lorsque le membre de droite est proportionnel au produit de deux populations, on parle de processus bimoléculaire. C'est le cas par exemple de la recombinaison bande à bande d'une paire électron-trou, que l'on peut écrire :

$$\frac{dn}{dt} = -k_b np \quad (1.12)$$

où k_b représente le coefficient de recombinaison bimoléculaire, n la densité d'électrons et p la densité de trous.

L'intensité de PL sera donné par :

$$PL(t) = k_r np \quad (1.13)$$

avec k_r le taux de recombinaison bimoléculaire radiatif de la paire électron-trou. Pour un semiconducteur intrinsèque, $n = p$ et la solution est donnée par :

$$n(t) = \frac{1}{k_b t + \frac{1}{n_0}} \quad (1.14)$$

avec n_0 la densité initiale d'électrons générée par l'excitation. L'intensité de PL décroît de manière hyperbolique.

1.3.2.3 Recombinaison assistée par des pièges

Le piégeage des charges, selon le mécanisme introduit par Shockley, Read et Hall (SRH), [93, 94] peut être décrit pour des pièges d'électrons comme :

$$\frac{dN}{dt} = C_n(N_0 - N)n \quad (1.15)$$

où N est la densité d'électrons piégés, N_0 la densité de pièges, C_n le taux de capture et n la densité d'électrons libres. Le taux de capture peut s'écrire :

$$C_n = v\sigma_c \quad (1.16)$$

où v est la vitesse des électrons et σ_c la section efficace de capture. Pour une densité de charges faible devant la densité de défauts, le taux de recombinaison non-radiatif depuis les pièges peut s'écrire :

$$R_d = A_{nr}n \quad (1.17)$$

avec

$$A_{nr} = v\sigma_c N_0$$

Le processus est alors simplement monomoléculaire. Il faut noter que la présence de pièges peut conduire à un déséquilibre entre la population d'électrons et la population de trous. Dans un semiconducteur intrinsèque, la présence de pièges pour les électrons peut, par exemple, conduire à un excès de trous. On parle de photodopage.

1.3.2.4 Recombinaison Auger

L'effet Auger implique trois corps et peut s'écrire :

$$\frac{dp}{dt} = -k_n n^2 p . \quad (1.18)$$

$$\frac{dn}{dt} = -k_p n p^2 \quad (1.19)$$

où k_n et k_p sont les coefficients Auger.

1.3.2.5 Recombinaison de surface

La surface d'un semiconducteur constitue souvent une zone de recombinaison non-radiative très efficace. Le taux de recombinaison de surface est alors essentiellement limité par la diffusion des charges vers la surface. On définit une vitesse de recombinaison de surface S . Afin d'estimer l'influence des recombinaisons de surface, on résout l'équation de continuité en imposant des conditions aux limites :

$$D_n \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0} = S n(t) \Big|_{x=0} .$$

Le temps de vie effectif peut s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{1}{\tau_s} \quad (1.20)$$

avec τ_v le temps de vie du volume qui comprend tous les processus dont nous avons discutés précédemment (recombinaison radiative, SRH, Auger) et τ_s le temps de vie lié aux recombinaisons de surface [95, 96].

1.3.3 Dynamique de recombinaison des charges dans les pérovskites 3D

La recombinaison des charges dans les PH 3D, semiconducteurs intrinsèques, est souvent modélisée par un modèle ABC représenté par l'équation

$$\frac{dn}{dt} = -An - Bn^2 - Cn^3 \quad (1.21)$$

avec n la densité d'électrons, A le taux monomoléculaire de piégeage SRH ($1/\tau_{SRH}$), B le taux bimoléculaire de recombinaison radiatif bande à bande (k_b) et C le taux de recombinaison Auger.

Dans les films polycristallins de MAPI, le terme monomoléculaire domine généralement lorsque $n < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, le terme bimoléculaire domine entre 10^{15} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3} , et la recombinaison Auger devient dominante lorsque $n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. [98, 99]

Le taux de piégeage SRH mesuré dans les PH 3D est relativement faible, de l'ordre de 10^6 s^{-1} [98, 100], ce qui signifie que le temps de vie non-radiatif est long. DeQuilettes *et al.* ont calculé des temps de vie non-radiatifs très longs ($\sim 10 \mu\text{s}$) dans MAPI en considérant des pièges peu profonds [97], indiquant une faible probabilité de piégeage. C'est pourquoi les pérovskites 3D sont souvent qualifiées de tolérantes aux défauts. [101]. Le rendement quantique de PL des films de MAPI peut de fait être élevé, supérieur à 70 %. [54]

Concernant le taux de recombinaison radiatif k_r , les valeurs rapportées dans la littérature varient autour de $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [98, 102, 103], ce qui est similaire à ce que l'on trouve pour GaAs par exemple [104–106]. Certaines études ont mis en évidence une faible valeur de k_r , de l'ordre de $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [102], ce qui conduit à des temps de vie plus longs. Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer ces temps longs, tels que des effets polaroniques [107–109], un effet Rashba transformant le gap direct en un gap indirect [110, 111], ou encore le recyclage de photons [98, 102, 112].

Les valeurs rapportées dans la littérature pour le taux de recombinaison Auger sont de l'ordre de $10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [100, 102, 113], ce qui est plus élevé que ce qui est généralement rapporté dans les semi-conducteurs inorganiques. [114, 115]

Au delà du modèle ABC, des modèles plus complexes ont été élaborés pour modéliser les processus de recombinaison dans les PH 3D. Nous pouvons notamment citer les travaux de Stranks *et al.* qui ont modélisé les processus de recombinaison dans $(\text{MA})\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ par un système d'équations différentielles couplées pour reproduire les déclin de PL mesurés [116].

Dans leurs mesures de PL résolue en temps, ils observent un déclin mono-exponentiel à faible densité (inférieure à 10^{16} cm^{-3}) et un déclin non-exponentiel lorsque la densité de charges augmente. Pour interpréter cela, ils supposent qu'à faible densité, une fraction importante n_T de la population d'électrons n_e se retrouve piégée et que le temps de dépeuplement des pièges est très grand (ce qui correspond à un taux faible, estimé à $8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). On a donc $n_T \gg n_e$, de

sorte que la densité de trous libres n_h sera bien plus élevée que la densité d'électrons libres, résultant en un photodopage de type P : $n_h = n_e + n_T \gg n_e$. La densité de trous disponibles est alors bien plus grande que la densité d'électron photo-induits. La recombinaison est alors essentiellement monomoléculaire et le déclin pratiquement mono-exponentiel. En revanche, lorsque la densité de charges devient importante, la densité d'électrons libres est comparable à celle des trous et le processus de recombinaison radiative devient bimoléculaire, résultant en un déclin hyperbolique.

Leur modèle, schématisé sur la [figure 1.21](#), est basé sur une co-existence d'excitons et de paires électron-trou en présence de pièges. Il est caractérisé par les équations suivantes :

$$\frac{dn_e}{dt} = R_d n_x - R_f n_e n_h - R_{eh} n_e n_h - R_{pop} n_e (N_T - n_T) \quad (1.22)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = R_f n_e n_h - R_d n_x - R_x n_x \quad (1.23)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = R_{pop} n_e (N_T - n_T) - R_{dep} (n_T^2 + n_T n_e) \quad (1.24)$$

avec n_e la densité d'électrons, n_x la densité d'excitons, n_T la densité d'électrons piégés, N_T la densité totale de pièges, R_f , R_d et R_x sont les taux de formation, de dissociation et de recombinaison de l'exciton respectivement, et R_{eh} , R_{pop} et R_{dep} sont les taux de recombinaison radiative d'une paire électron-trou, de peuplement et dépeuplement des pièges respectivement. Le modèle suppose un équilibre thermodynamique entre les charges libres et les excitons, défini par l'équation de Saha.

Le modèle permet d'ajuster de manière globale l'allure des déclins de PL à différentes fluences (densités d'énergie) d'excitation dans (MA)PbI_{3-x}Cl_x et de reproduire l'évolution du rendement quantique de PL. Ils ont ainsi estimé une densité de défauts de $N_T = 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et un taux de recombinaison radiative $R_{eh} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Par la suite, des modèles ont été développés pour prendre en compte les recombinaisons de surface. [95] Une vitesse de recombinaison de surface d'environ 3400 cm/s a été rapportée dans un monocristal de (MA)PbBr₃ non-passivé. Ces valeurs sont largement inférieures à ce qui a été rapporté dans les semiconducteurs inorganiques, dont les valeurs se situent autour de 10⁵-10⁶ cm/s (avant passivation) [117].

Différents travaux ont également visé à estimer l'influence de la réabsorption et du recyclage de photons sur les déclins de PL [98, 118, 119].

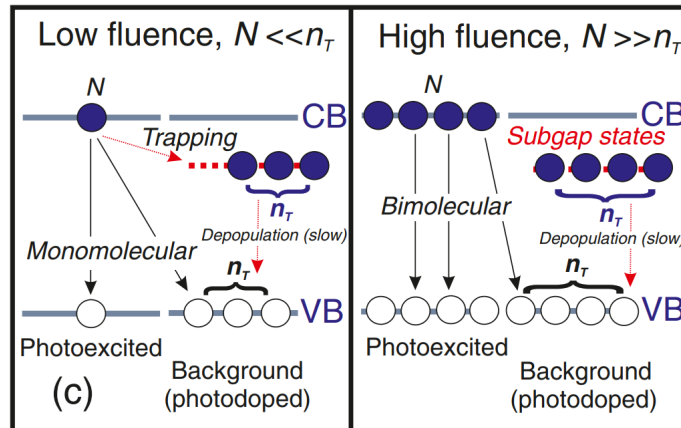


FIGURE 1.21 – Schéma représentant les mécanismes de recombinaison dans le modèle employé par Stranks *et al.* [116] pour le régime de basse fluence (à gauche) et de haute fluence (à droite). N : densité totale de charges générées. Reproduit à partir de [116].

1.3.4 Dynamique des charges dans les pérovskites 2D

Avant le début de cette thèse en 2018, relativement peu d'études s'étaient intéressées à la dynamique de recombinaison des excitons dans les pérovskites 2D. Les premiers rapports concernant la dynamique des excitons dans les PH 2D relevèrent des temps de vie généralement inférieurs à la nanoseconde [21, 78, 120]. En 2016, notre groupe a étudié la dynamique de l'exciton (sub-nanoseconde) dans des couches minces polycristallines de PEPI ($n = 1$) par spectroscopie pompe-sonde [120] et PL résolue en temps. Une relaxation intrabande ultrarapide, inférieure à 150 fs a été observée. Le temps de vie de l'exciton fut estimé à approximativement 100 ps. Encore en 2016, Milot *et al.* étudièrent les processus de recombinaison dans des couches minces polycristallines de $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ en fonction de la quantité de PEA utilisée lors de la synthèse. Leurs films, pour $n > 1$, étaient constitués d'un mélange de phases avec différentes valeurs de n . Ils trouvèrent notamment que pour un rapport PEA/MA faible, le taux de recombinaison monomoléculaire diminuait lorsque la proportion de PEA augmentait. Ils attribuèrent cela à la passivation des défauts. En continuant d'augmenter la proportion de PEA, le taux augmentait de manière significative. D'après les auteurs, ceci serait dû à l'apparition des effets excitoniques causés par la réduction de la dimensionnalité. Les auteurs ont appliqué un modèle ABC pour modéliser

la dynamique de recombinaison. Il est cependant difficile de remonter aux propriétés intrinsèques des PH 2D, les propriétés observées pouvant varier avec la distribution exacte de phases.

En 2016, Guo *et al.* ont étudié la dynamique de l'exciton, et plus précisément les processus de relaxation, dans des couches exfoliées de $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour $n = 1, 2$ et 3 [121]. Ils observèrent que les temps de montée et de déclin de la PL diminuaient avec la température. Ceux-ci évoluaient d'ailleurs comme T^γ , avec T la température. Ce type de dépendance en fonction de la température est caractéristique d'un mécanisme de diffusion des charges par les phonons. Leurs mesures de PL résolue en temps ont également montré que le temps de vie des déclins augmentait avec n , ce qu'ils expliquèrent par le fait que le temps de vie de l'exciton dépend de son énergie de liaison excitonique (qui diminue avec n) [122].

En 2018, Chen *et al.* ont étudié la dynamique de recombinaison des charges et le temps de déphasage du spin dans des monocristaux de $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour n allant de 1 à 4 [123]. Pour étudier la recombinaison des charges, ils effectuèrent des mesures de réflectivité transitoire sur une durée de 2 ns. Comme Milot *et al.*, ils modélisèrent leur déclin par un modèle ABC, sans distinction entre charges libres et excitons. Il est donc difficile de relier ces paramètres à des processus physiques.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord résumé les principales propriétés physiques des pérovskites halogénées 2D, ainsi que leurs applications en optoélectronique. Nous avons ensuite discuté des propriétés excitoniques de ces matériaux et notamment de l'influence du confinement quantique et diélectrique. Enfin, nous avons discuté des processus de recombinaison dans les pérovskites hybrides. Ces dernières années, la dynamique de recombinaison des porteurs de charge a été étudiée largement dans les pérovskites 3D. En comparaison, il existe relativement peu d'études de cette dynamique dans les pérovskites 2D.

Chapitre 2

Méthodes de synthèse des cristaux et de caractérisations optiques

Sommaire

2.1 Synthèse des monocristaux	46
2.1.1 Méthodes AVC et AVCC	46
2.1.2 Synthèse par refroidissement lent	49
2.2 Méthodes de caractérisations optiques	52
2.2.1 Montage de micro-PL résolue en temps	52
2.2.2 Principe de la mesure de TRPL	54
2.2.3 Cartographie de PL	56
2.2.4 Mesures sous champ magnétique	58
2.3 Conclusion	60

Dans ce chapitre, nous allons voir les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette thèse. Nous allons décrire les méthodes de synthèse utilisées pour synthétiser les cristaux de pérovskites 2D. Nous allons voir notamment que les cristaux ont été synthétisés en solution.

Nous allons ensuite présenter le montage de micro-photoluminescence qui fut mis en place durant la thèse pour étudier les propriétés optiques des cristaux de pérovskites. Nous décrirons également le principe de fonctionnement des mesures de PL résolues en temps.

Enfin, nous étudierons les montages expérimentaux utilisés au LNCMI de Toulouse qui nous ont permis de faire des mesures optiques sous champ magnétique intense (jusqu'à 70T).

2.1 Synthèse des monocristaux

2.1.1 Méthodes AVC et AVCC

La synthèse de cristaux par diffusion de vapeur d'anti-solvant, nommée AVC (Anti-solvent Vapor-assisted Crystallization), est une méthode simple et rapide à mettre en œuvre pour la croissance de monocristaux. Le principe de la méthode est illustrée sur la [figure 2.1.a](#). La solution de précurseurs est versée dans un flacon qui est lui-même placé dans un récipient hermétique. Le flacon baigne dans un "mauvais" solvant, c'est-à-dire un solvant dans lequel les précurseurs ne sont pas solubles : c'est l'anti-solvant. La vapeur de cet anti-solvant va diffuser lentement dans le récipient et provoquer une sursaturation des précurseurs, ce qui va conduire à la formation des cristaux. Cette opération s'effectue à température ambiante. Les cristaux sont ensuite séchés pour faire évaporer les résidus de solvant.

Grâce à la méthode AVC, on obtient des cristaux de pérovskites 2D de taille millimétrique et dont l'épaisseur vaut quelques centaines de microns (voir [figure 2.1.b](#)). Les pérovskites 2D croissent plus facilement dans les directions parallèles au plan de la couche pérovskite que dans la direction perpendiculaire. La surface large du cristal est donc orientée parallèlement aux couches pérovskites.

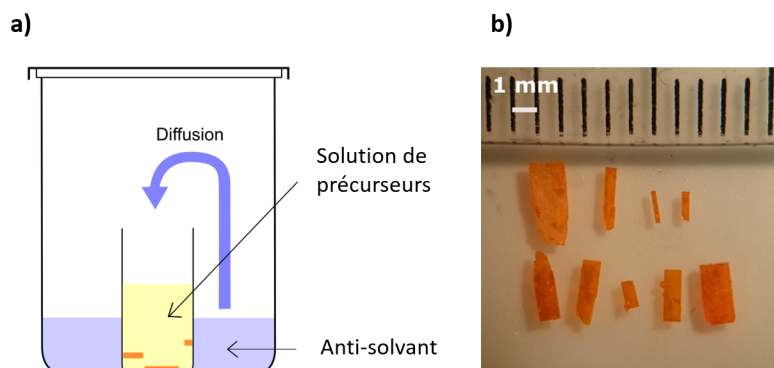


FIGURE 2.1 – a) Schéma de la synthèse de cristaux par AVC. b) Photo de cristaux de PEPI synthétisés par AVC. Reproduit à partir de [4].

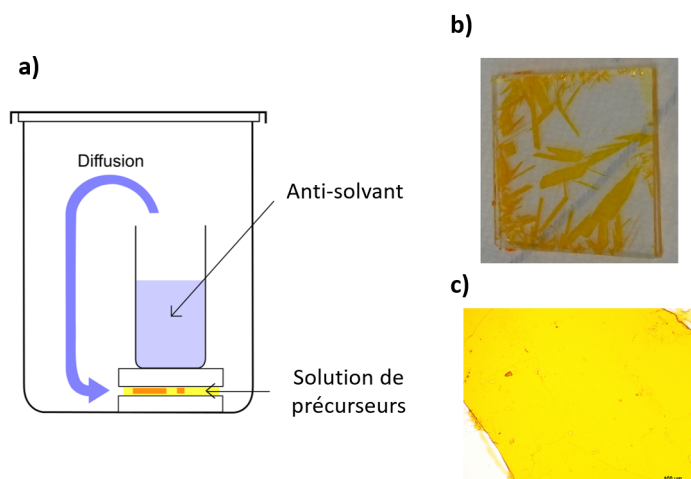


FIGURE 2.2 – a) Schéma de la synthèse de cristaux par AVCC. Photographies b) grand champ et c) sous microscope de cristaux de PEPI synthétisés par AVCC entre deux substrats de quartz (25x25 mm²). La barre d'échelle mesure 100 μm. Reproduit à partir de [4].

Pour synthétiser les pérovskites RP $(A')_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$, avec $A' = \text{PEA}$, 4F-PEA ou BA, les précurseurs utilisés sont du sel d'ammonium (PEAI, 4F-PEAI ou BAI), du sel d'iodure de plomb (PbI_2) et, lorsque $n > 1$, de l'iodure de méthylammonium (MAI). Le solvant doit être choisi de sorte à pouvoir solubiliser tous les précurseurs de manière efficace. Les travaux de F. Lédée, un ancien doctorant de l'équipe, ont montré que le gamma-butyrolactone (GBL) était le meilleur solvant à utiliser dans la méthode AVC [4]. L'anti-solvant, lui, doit être choisi de sorte à ce que

Précurseur Pérovskite	PEAI/4F-PEAI	MAI	PbI ₂
(PEA) ₂ PbI ₄ (n=1) Ratio théorique : 2/0/1	2	0	1
(PEA) ₂ (MA)Pb ₂ I ₇ (n=2) Ratio théorique : 2/1/2	2	0.75	2
(PEA) ₂ (MA) ₂ Pb ₃ I ₁₀ (n=3) Ratio théorique : 2/2/3	2	3.2 ou 3.5	3
4F-(PEA) ₂ PbI ₄ (n=1) Ratio théorique : 2/0/1	2	0	1
4F-(PEA) ₂ (MA)Pb ₂ I ₇ (n=2) Ratio théorique : 2/1/2	2	0.75	2
4F-(PEA) ₂ (MA) ₂ Pb ₃ I ₁₀ (n=3) Ratio théorique : 2/2/3	2	3.5	3

TABLE 2.1 – Tableau résumant les ratios expérimentaux utilisés pour synthétiser les différentes pérovskites.

les précurseurs y soient insolubles et doit être miscible avec le solvant. Il doit également être le plus volatile possible. Les anti-solvants utilisés sont le dichlorométhane (DCM) et le 1,2-dichloroéthane (DCE).

La méthode AVCC (Anti-solvent Vapor Capped Crystallization) est une variante de la méthode AVC qui consiste à contraindre la croissance des cristaux suivant une direction. Cette méthode est schématisée sur la [figure 2.2](#). La solution de précurseurs n'est pas versée dans un flacon mais déposée entre deux substrats. Avant d'y déposer la solution, les substrats sont nettoyés dans un bain à ultrasons contenant de l'acétone. Une goutte de solution (environ 10 µL) est ensuite déposée sur un substrat et le deuxième substrat est déposé par-dessus. Dans la [figure 2.2.a](#), la pression entre les substrats est exercée par l'intermédiaire du poids du flacon contenant l'anti-solvant. Il est également possible de faire varier la pression appliquée entre les 2 substrats, de façon à faire varier l'épaisseur des cristaux, à l'aide d'un étau par exemple. La méthode AVCC permet d'obtenir des cris-

taux présentant une grande surface et dont les côtés présentent des longueurs pouvant atteindre plusieurs mm, voir le cm (figure 2.2.b et 2.2.c). L'épaisseur des cristaux obtenus est de l'ordre du micron ou la dizaine de microns.

Le tableau 2.1 donne les ratios des précurseurs utilisés pour la synthèse des cristaux de pérovskites 2D par les méthodes AVC/AVCC. La synthèse pour $n = 1$ et $n = 2$ est bien reproductible et permet d'obtenir des cristaux de relativement grande taille. En revanche, pour $n > 2$, on obtient souvent, en plus de la phase souhaitée, d'autres phases. La technique de micro-photoluminescence permet alors d'isoler les cristaux présentant la phase attendue, comme nous le verrons plus tard. Au cours de cette thèse, nous avons réussi à synthétiser des cristaux de phase $n = 3$ pour les composés à base de 4F-PEA par les méthodes AVC/AVCC mais pas pour ceux à base de PEA. Nous avons cependant réussi à repérer un cristal de phase $n = 4$ dans un échantillon à base de PEA grâce au montage de micro-photoluminescence.

2.1.2 Synthèse par refroidissement lent

La synthèse de cristaux par refroidissement lent consiste à verser les précurseurs dans un solvant à une concentration plus élevée que leur limite de solubilité à température ambiante. La solution est alors chauffée jusqu'à ébullition pour dissoudre tous les précurseurs puis refroidie jusqu'à température ambiante. Les cristaux vont se former pendant cette phase de refroidissement. La qualité des cristaux dépend de la vitesse de refroidissement, il est donc important d'avoir un bon contrôle de celle-ci.

Pour la synthèse des pérovskites 2D, de l'oxyde de plomb (PbO) et, lorsque $n > 1$, de l'iodure de méthylammonium (MAI) sont dissous dans une solution d'acide iodhydrique (HI) concentrée à 57% en masse dans l'eau. Après avoir agité la solution pendant 10 minutes, on ajoute du phényléthylamine (PEA) ou bien du 4-fluorophényléthylamine (4F-PEA) en fonction de la pérovskite voulue. La solution est alors chauffée à 120 °C et maintenue à cette température pendant 1 heure. Elle est ensuite refroidie lentement de 1 °C par heure jusqu'à température ambiante. Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un cryostat Huber Ministat 125. Comme on peut le voir sur la figure 2.3, les cristaux de PH 2D obtenus par cette méthode sont larges de plusieurs mm et ont une épaisseur de l'ordre de la centaine de microns. Les quantités de précurseurs utilisés pour la synthèse des différents cristaux de pérovskites étudiés durant cette thèse sont donnés dans le tableau 2.2. La phase des cristaux est mieux maîtrisée avec cette

méthode qu'avec les méthodes AVC/AVCC. Nous avons notamment pu synthétiser des cristaux de phase pure allant de $n = 1$ à $n = 3$ pour les composés à base de PEA et 4F-PEA.



FIGURE 2.3 – Photo d'un cristal de PEPI synthétisé par refroidissement lent.

Précurseur Pérovskite	PEA/4F-PEA	MAI	PbO	HI 57%
(PEA) ₂ PbI ₄ (n=1) Ratio théorique : 2/0/1 Ratio expérimental : 2/0/1	163 µL (1.29 mmol)		144 mg (0.645 mmol)	15 mL (43 mM)
(PEA) ₂ (MA)Pb ₂ I ₇ (n=2) Ratio théorique : 2/1/2 Ratio expérimental : 2/36/12	63 µL (0.5 mmol)	954 mg (9 mmol)	669 mg (3 mmol)	30 mL (33 mM)
(PEA) ₂ (MA) ₂ Pb ₃ I ₁₀ (n=3) Ratio théorique : 2/2/3 Ratio expérimental : 2/48/20	124 µL (1 mmol)	3.82 g (24 mmol)	2.23 g (10 mol)	30 mL (33 mM)
4F-(PEA) ₂ PbI ₄ (n=1) Ratio théorique : 2/0/1 Ratio expérimental : 2/0/1	477 µL (3.48 mmol)		388 mg (1.7 mmol)	60 mL (34 mM)
4F-(PEA) ₂ (MA)Pb ₂ I ₇ (n=2) Ratio théorique : 2/1/2 Ratio expérimental : 2/36/12	137 µL (1 mmol)	2.862 g (18 mmol)	1.34 g (6 mmol)	35 mL (28 mM)
4F-(PEA) ₂ (MA) ₂ Pb ₃ I ₁₀ (n=3) Ratio théorique : 2/2/3 Ratio expérimental : 2/48/20	91 µL (0.66 mmol)	3.82 g (24 mmol)	2.23 g (10 mmol)	30 mL (33 mM)

TABLE 2.2 – Quantité des précurseurs utilisés pour la synthèse de différents composés par la méthode de refroidissement lent

2.2 Méthodes de caractérisations optiques

2.2.1 Montage de micro-PL résolue en temps

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion de mettre en place un montage de micro-photoluminescence résolue en temps pour caractériser les cristaux de pérovskites 2D. Ce montage consiste à exciter l'échantillon avec un laser focalisé par un objectif de microscope, puis récolter le signal de PL.

Un schéma détaillé du montage est illustré sur la [figure 2.4](#). La source d'excitation est une diode laser PDL 800-D fabriquée par PicoQuant, pouvant fonctionner en continu ou en impulsions à une longueur d'onde de 407 nm. Les impulsions possèdent une largeur à mi-hauteur de 50 ps et la fréquence de répétition est ajustable entre 31,250 kHz et 80 MHz. À la sortie du laser, le faisceau est réfléchi sur deux miroirs M_1 et M_2 , ce qui permet d'ajuster la direction et la hauteur du faisceau tout en le maintenant horizontal. Le faisceau traverse ensuite une densité variable permettant de modifier la puissance d'excitation. Le faisceau laser est ensuite réfléchi sur un dichroïque vers un objectif de microscope Nikon de grossissement $\times 40$ et d'ouverture numérique $NA = 0.6$. Le diamètre du spot au point focal vaut environ $1,2 \mu\text{m}$. Entre le dichroïque et l'objectif se trouve un cube 90/10 pour le système d'imagerie. L'objectif est monté sur un support pouvant être déplacé dans le plan vertical à l'aide de vis motorisées LTA-HL de chez Newport pouvant faire des pas de 1 micron. Une vis micrométrique permet d'ajuster manuellement la focale de l'objectif si nécessaire. La puissance du laser est mesurée avant le dichroïque avec un puissance-mètre de la marque Thorlabs. Avant de faire une mesure, la puissance est mesurée à l'aide du puissance-mètre, puis celui-ci est retiré pour procéder à la mesure. Pour déterminer la puissance arrivant sur l'échantillon, le coefficient de perte fut déterminé en mesurant la puissance avant le dichroïque (position du puissance-mètre pendant l'expérience) et après l'objectif (à la place de l'échantillon) pour différentes puissances. Lors des expériences en fonction de la puissance, la densité d'énergie (fluence) des impulsions laser variait entre $0.1 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et quelques centaines de $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

De l'autre côté de la table optique se trouve une source de lumière blanche pour imager la région d'excitation sur le cristal. La source de lumière est connectée à une fibre. Une lentille L_1 est placée en aval de la sortie de la fibre pour collimater la lumière sur un diaphragme D_1 dont l'ouverture servira de nouvelle source de lumière. Une deuxième lentille L_2 est située à distance focale du diaphragme pour collimater

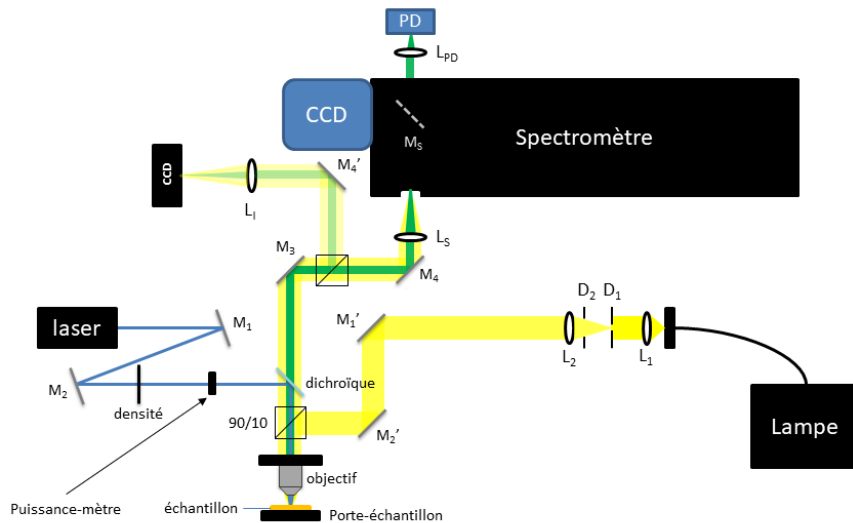


FIGURE 2.4 – Schéma détaillé du montage de micro-PL.

la lumière issue de celui-ci. Cette lentille permet de se débarrasser de l'image de la lampe en la focalisant dans son plan focal et de faire du trou du diaphragme la nouvelle source de lumière. On obtient alors un éclairage homogène. Un second diaphragme D_2 est placé entre le diaphragme D_1 et la lentille L_2 pour régler la taille du faisceau, et donc la taille de l'image finale. Le faisceau de lumière blanche traverse ensuite deux miroirs M_1' et M_2' pour ajuster sa hauteur, puis réfléchi sur le cube 90/10 vers l'objectif.

L'échantillon est maintenu sur un porte-échantillon vertical derrière l'objectif de microscope et peut être déplacé dans les trois directions de l'espace à l'aide de vis micrométriques. Le signal venant de l'échantillon est ensuite renvoyé à travers l'objectif, passe à travers le dichroïque et est réfléchi par un miroir M_3 . Un cube 90/10 va ensuite séparer le signal. La partie réfléchi est envoyée vers une caméra CMOS monochrome de chez Thorlabs pour imager le spot laser et/ou l'échantillon. Le signal transmis, lui, est focalisé à l'aide d'une lentille L_5 de focale 100 mm dans un spectromètre Sctrapro 2500i qui possède deux fentes de sortie. Le signal peut être envoyé vers une sortie ou l'autre à l'aide d'un miroir M_s dans le spectromètre. À l'une des deux sorties se trouve une caméra CCD PyLoN possédant une surface de détection de 1340×400 pixels refroidie à l'azote liquide de la marque Princeton Instruments. Le spectromètre et la CCD sont contrôlés à l'aide du logiciel WinsPec ou LightField. À l'autre sortie se trouve une lentille qui focalise le signal sur une photodiode à avalanche ID100 de

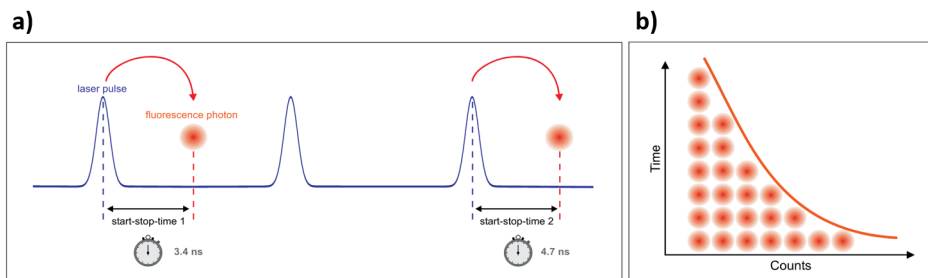


FIGURE 2.5 – **a)** Mesure du temps de comptage (start-stop) du photon par la méthode TCSPC. **b)** Construction de l'histogramme. Reproduit à partir de [124].

chez IDQ dont la surface de détection fait environ $300 \mu\text{m}^2$. La CCD fut utilisée pour mesurer les spectres et la photodiode pour mesurer les déclin de photoluminescence. Le principe de la mesure de PL résolue en temps (TRPL : Time-Resolved Photoluminescence) est détaillé dans la section qui suit.

2.2.2 Principe de la mesure de TRPL

L'expérience de TRPL est basée sur un système de corrélation temporelle de comptage de photon unique (TCSPC : Time-Correlated Single Photon Counting). Cette méthode consiste à reconstituer le déclin de PL à partir de la détection d'un seul photon par cycle d'excitation sur un grand nombre de cycles, en attribuant précisément le temps d'enregistrement de chaque photon dans le déclin.

Le laser et la photodiode sont tous les deux branchés à la carte d'acquisition du logiciel TimeHarp 260, logiciel qui fut utilisé pour enregistrer les déclin. La synchronisation se fait grâce au signal électrique (environ -1 V à 50Ω) délivré par le laser à chaque impulsion. Le temps de comptage du photon correspondra donc à l'intervalle de temps entre le signal délivré par le laser au moment où celui-ci génère l'impulsion et le moment où la photodiode délivre le signal correspondant à la détection du photon, comme illustré sur la [figure 2.5.a](#). Un histogramme associant à chaque temps de détection un nombre de coups va ainsi se construire au fil des cycles d'excitation/détection ([figure 2.5.b](#)). L'histogramme ainsi obtenu après un grand nombre de cycles correspond au signal qui aurait été mesuré en détectant tous les photons d'un seul déclin (avec une streak caméra par exemple). Comme on peut le voir sur la [figure 2.5.a](#), il y a des cycles sur lesquels on ne détectera aucun photon. D'ailleurs, pour que la méthode

TCSPC fonctionne, il faut que la probabilité de détecter plus d'un photon par cycle soit basse. Ceci en raison du "temps mort" (dead time) du détecteur, c'est-à-dire la durée minimale pendant laquelle le détecteur ne peut délivrer de signal après une détection, qui dure en général quelques nanosecondes (45 ns dans le cas de la ID100). Ainsi, s'il y avait plus d'un photon par cycle, seul le premier serait détecté. Cela résulterait en une surestimation des premiers photons dans l'histogramme et donc celui-ci serait faussé. Typiquement, il faut que le taux de comptage ne dépasse pas 1 à 5 % de la fréquence d'excitation. Cela limite donc le signal maximal que l'on peut détecter pendant les mesures de TRPL. Il faut donc que le signal soit suffisamment fort pour pouvoir construire l'histogramme, mais pas trop afin que celui-ci ne soit pas faussé.

La résolution de la TCSPC dépend de plusieurs paramètres et est caractérisée par la réponse instrumentale, nommée IRF (Instrumental Response Function). La résolution est limitée par la largeur des impulsions laser, qui vaut 50 ps environ, et le temps de réponse électronique. Par exemple, l'erreur qu'induit le détecteur correspond au temps qu'il lui faut pour convertir le signal optique en signal électrique. Ce temps peut être 10 fois inférieur à la résolution de l'appareil. La résolution de la photodiode est de 40 ps, il ne lui faut donc que quelques ps pour convertir le signal. Le temps de montée/descente des signaux de synchronisation (délivré par le laser) et de détection (délivré par la photodiode) contribuent également à l'élargissement de l'IRF. La [figure 2.6](#) montre une mesure de l'IRF prise en envoyant le faisceau laser directement vers la photodiode. La largeur à mi-hauteur du signal est de 98 ps. On ne pourra donc pas résoudre des temps de vie inférieurs à la centaine de ps sur le montage, à moins de déconvoluer le signal de PL avec celui de l'IRF.

Concernant la durée des déclinés pouvant être mesurée, elle dépend de la fréquence de répétition du laser et du nombre de canaux composant l'histogramme, c'est-à-dire le nombre de points composant l'axe temporel, qui vaut 32 768. Lorsque la fréquence de répétition f est haute, la plage de mesure s'étend jusqu'à $1/f$. Par exemple, si $f = 10$ MHz, on pourra mesurer le déclin sur 100 ns. Lorsque f est petit, la limite temporelle est fixée par le pas de mesure. Lors des expériences, un pas de 25 ps était fixé. La limite temporelle maximale était donc $32\,768 \times 0.025 = 819.2$ ns.

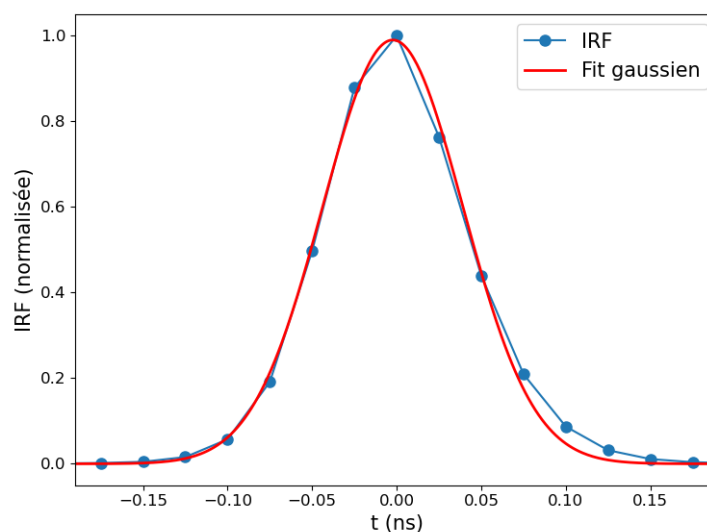


FIGURE 2.6 – Mesure de l'IRF (en bleu) modélisée par une fonction gaussienne (en rouge). La largeur à mi-hauteur est de 98 ps.

2.2.3 Cartographie de PL

Le montage de micro-PL permet de faire une mesure locale, sur une surface de l'ordre du μm^2 . L'objectif de microscope étant monté sur un support mobile, dont le déplacement est contrôlé par des vis micrométrique motorisées LTA-HL, il est possible de cartographier le signal de PL en enregistrant un spectre en plusieurs points de l'échantillon. En associant le signal obtenu en chaque point à sa position, on obtient une carte indiquant le signal de PL à la surface de l'échantillon. Rappelons que dans les PH 2D, une phase est caractérisée par une certaine longueur d'onde d'émission en raison de la variation du gap en fonction de n . C'est ce que nous avons illustré sur la [figure 2.7](#) où nous avons représenté la structure cristalline des pérovskites $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour n allant de 1 à 4 ([figure 2.7.a](#)) et les spectres de PL correspondants, mesurés sur nos échantillons à température ambiante ([figure 2.7.b](#)). Le pic de PL se trouve à 525 nm (2.37 eV) pour $n = 1$, 575 nm (2.16 eV) pour $n = 2$, 621 nm (2 eV) pour $n = 3$ et 654 nm (1.9 eV) pour $n = 4$. On peut remarquer que le pic de la PL se déplace vers le rouge au fur et à mesure que la largeur du puits (la couche pérovskite) augmente, ce qui est cohérent avec une diminution des effets de confinement.

On peut donc s'assurer de la pureté de la phase sur la zone de l'échantillon étudiée en traçant les cartes de PL aux longueurs d'onde

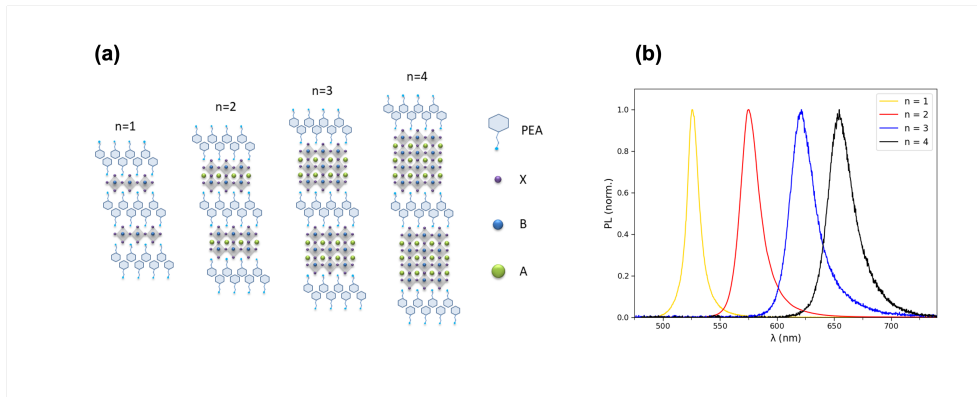


FIGURE 2.7 – **(a)** Structure cristalline de $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour $n = 1, 2, 3$ et 4 et **(b)** spectres de PL correspondant.

des différentes phases et s'assurer qu'il n'y a pas de signal que pour une phase. On voit par exemple sur la [figure 2.8.a](#) une carte de PL d'un cristal de phase $n = 2$ et sur la [figure 2.8.b](#) un spectre d'émission correspondant à cette phase, dont le maximum se situe à 575 nm. Pour s'assurer qu'il s'agit d'un cristal de phase pure et pas d'un mélange de phases, on trace la même carte aux longueurs d'onde des autres phases susceptibles d'être présentes et on s'assure qu'il n'y a pas de signal.

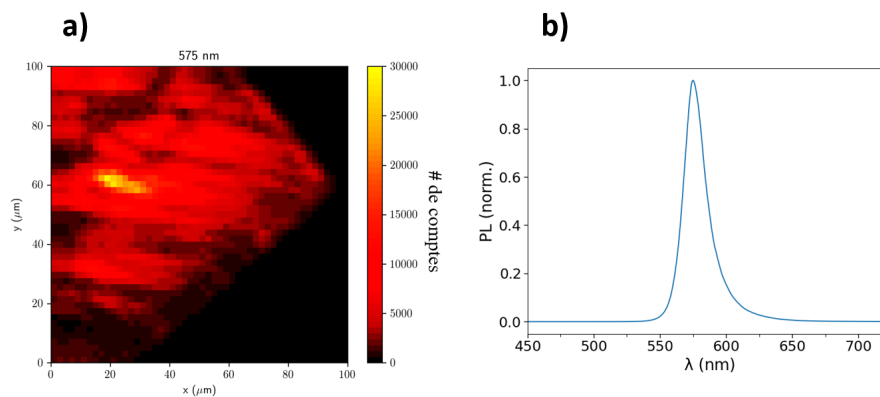


FIGURE 2.8 – **a)** Carte de PL d'un cristal de phase $n = 2$ émettant à 575 nm. **b)** Spectre d'émission d'un point du cristal.

2.2.4 Mesures sous champ magnétique

Lors de ma thèse, j'ai eu l'occasion de faire des expériences d'optique sous champ magnétique et à basse température au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Toulouse. J'ai eu l'occasion de participer à des expériences de réflectivité et de transmission sous champ magnétique intense. Ces mesures furent réalisées à l'aide d'une bobine pouvant générer un champ magnétique jusqu'à 70 T. Ce genre de champ magnétique ne peut être généré que sur une courte durée. Autrement, les appareils seraient détruits sous l'effet de la pression exercé par le champ.

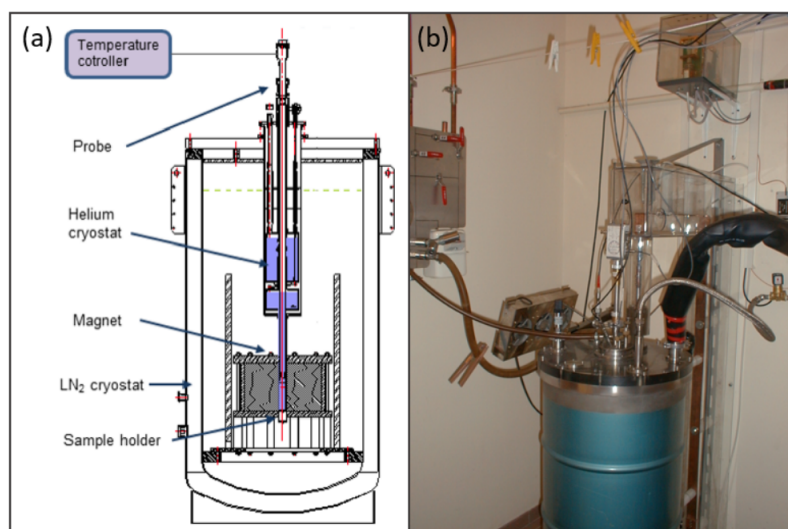


FIGURE 2.9 – (a) Schéma et (b) photos du cryostat contenant la bobine générant des impulsions de champ magnétique intense. Reproduit à partir de [125].

Pour générer une impulsion magnétique, une batterie de condensateurs est mise sous tension puis se décharge dans l'électroaimant sous forme d'une impulsion de courant, créant ainsi l'impulsion du champ magnétique. L'intensité du champ dépend de la tension à laquelle est soumise la batterie de condensateurs, celle-ci peut atteindre 24 kV. Il y a trois batteries de condensateurs pouvant stocker 14 MJ, 6 MJ et 1.15 MJ d'énergie. Chaque batterie est divisée en plusieurs unités, chaque unité possède une capacité variant de 4mF à 48 mF et peut stocker entre 1 MJ et 3 MJ. L'électroaimant est composé d'une seule bobine pour des champs inférieurs à 80 T, et de deux bobines au-delà. Il est refroidi à l'azote liquide pour éviter que les bobines surchauffent au passage du courant. En fonction de l'intensité de ce der-

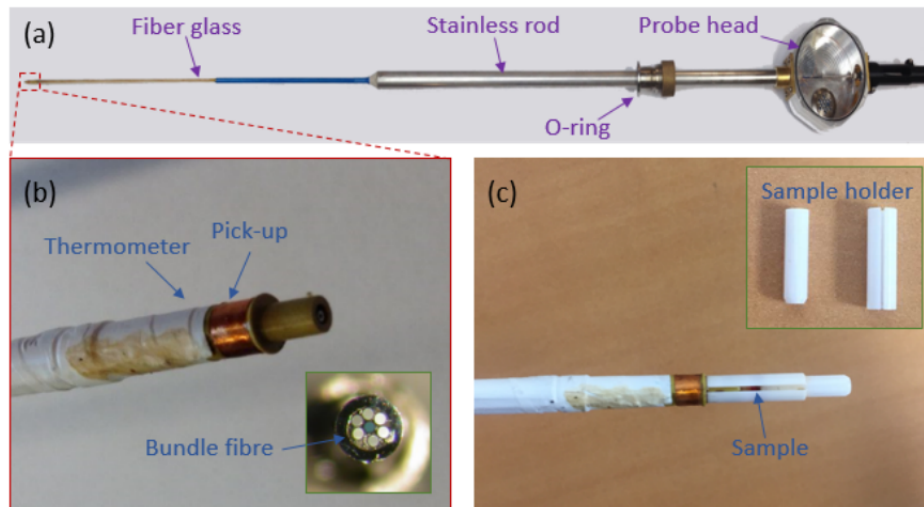


FIGURE 2.10 – (a) Photo de la canne utilisée pour la magnéto-réflexivité avec (b) un zoom sur son extrémité basse où on peut voir le thermomètre (résistance) et la bobine de captage. On voit en inset l'ensemble de fibre à l'extrémité de la canne. (c) Photo du porte échantillon accroché à la canne avec un échantillon à l'intérieur. Inset : porte échantillon désassemblé. Reproduit à partir de [125].

nier, il peut y avoir un délai d'attente de plusieurs minutes à plusieurs heures entre deux impulsions, le temps que les bobines refroidissent. La durée d'une impulsion est de l'ordre de la centaine de ms pour des champs inférieurs à 80 T, et environ 10 ms pour des champs supérieurs à 80 T.

Pour effectuer les mesures de magnéto-réflexivité, l'échantillon est placé au bout d'une canne qui est insérée dans le cryostat contenant la bobine, comme illustré sur la [figure 2.9.a](#). À l'intérieur du grand cryostat d'azote liquide se trouve un cryostat d'hélium liquide qui va refroidir l'extrémité de la canne. Une résistance chauffante permet de faire varier la température de l'échantillon entre 4.2 K et 300 K. Une bobine de captage à l'extrémité de la canne permet de mesurer le champ magnétique au niveau de l'échantillon ([figure 2.10.b](#)). Le signal d'excitation est acheminé jusqu'à l'échantillon avec une fibre optique. Nous utilisons la configuration de Faraday, c'est-à-dire que le faisceau lumineux est parallèle au champ magnétique. Autour de la fibre d'excitation se trouve 6 fibres de détection pour acheminer le signal réfléchi par l'échantillon vers le spectromètre (inset de la [figure 2.10.b](#)).

Pour réaliser les mesures de transmission, on utilise une autre canne, dont une photo est donnée sur la [figure 2.11.a](#), avec un zoom

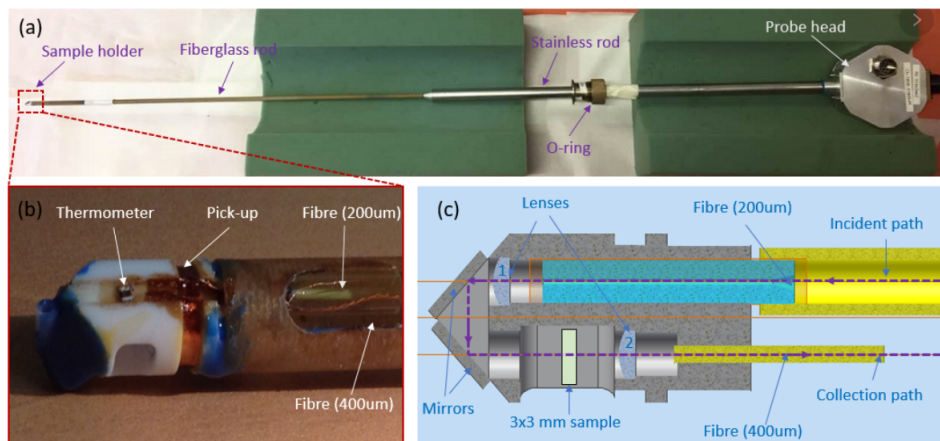


FIGURE 2.11 – (a) Photo de la canne à transmission, avec un (b) zoom sur la partie contenant l'échantillon. (c) Schéma du chemin optique à l'intérieur de la canne. Reproduit à partir de [125].

sur le porte-échantillon sur la [figure 2.11.b](#). Le chemin optique à l'intérieur de la canne est illustré sur la [figure 2.11.c](#). La lumière incidente est acheminée à l'aide d'une fibre optique multi-mode puis focalisée à l'aide de la lentille (1). 2 miroirs sont utilisés pour réfléchir la lumière vers l'échantillon. La lumière transmise par l'échantillon est ensuite focalisée par la lentille (2) dans une autre fibre multi-mode qui guidera le signal vers le spectromètre.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu comment étaient synthétisés nos échantillons de pérovskites 2D. Nous avons vu que les monocristaux pouvaient être synthétisés en solution par AVC, AVCC ou par refroidissement lent. Nous avons ainsi réussi à obtenir des monocristaux de $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour n allant de 1 à 4 et de $(4\text{F-PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour n allant de 1 à 3.

Nous avons ensuite décrit les montages de caractérisation optique que nous avons utilisés pour étudier les cristaux. Dans les chapitres suivants, nous allons discuter des résultats expérimentaux que nous avons obtenus en utilisant les montages décrits dans ce chapitre.

Chapitre 3

Étude de la dynamique de recombinaison dans les pérovskites hybrides 2D

Sommaire

3.1 Influence de la microstructure sur les propriétés d'émission	63
3.2 Modélisation des déclins de photoluminescence	68
3.3 Ajustement du rendement quantique de photoluminescence	73
3.4 Annihilation exciton-exciton	75
3.5 Conclusion	79

Comme nous l'avons développé dans le premier chapitre, de nombreuses études se sont focalisées sur l'étude de la photophysique des pérovskites 3D dans le contexte d'application au photovoltaïque ces dernières années. En particulier, de nombreux travaux ont porté sur la nature de l'état photoexcité, l'origine des longs temps de vie observés, l'influence sur la dynamique de recombinaison des défauts, des recombinaisons de surface, du recyclage de photon... Lorsque nous avons débuté ces travaux, relativement peu d'études existaient comparativement sur l'analyse des déclin de PL pour les pérovskites 2D et de nombreuses questions restent très débattues, y compris la nature des espèces photo-excitées : excitons, porteurs libres, polarons... Ces questions sont pourtant importantes dans le cadre du regain d'intérêt pour ces phases 2D des pérovskites, qui présentent d'une part une meilleure stabilité que les phases 3D, et par ailleurs des propriétés d'émission prometteuses pour la réalisation de DEL et Laser [51, 65].

Afin d'élucider les processus de recombinaison dans les pérovskites hybrides (PH) 2D, nous avons entrepris une étude systématique des déclin de photoluminescence en fonction de la fluence, c'est-à-dire de la densité de porteurs de charge.

Dans ce chapitre, nous allons discuter des mécanismes de recombinaison dans les PH 2D constituées d'un seul feuillet inorganique ($n = 1$). Plus spécifiquement, les PH 2D étudiées sont des cristaux basés sur l'utilisation du phényléthylammonium (PEA) et du para-fluorophényléthylammonium (4F-PEA) comme cation organique : $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ (PEPI) et $(4\text{F-PEA})_2\text{PbI}_4$ (4F-PEPI).

Dans une première partie, nous décrivons l'influence de la microstructure sur les propriétés d'émission. Nous mettrons en évidence l'existence de temps de vie longs, de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes dans ces matériaux 2D. Nous décrivons ensuite l'évolution des déclin de luminescence en fonction de la fluence.

Dans une deuxième partie, nous décrivons la procédure d'ajustement global des déclin que nous avons développée pour décrire les déclin sur la base d'un modèle cinétique de recombinaison. Nous soulignerons l'existence d'un premier régime à une puissance intermédiaire caractérisé par le remplissage des défauts dont nous estimons la densité. Dans un régime à haute puissance, les déclin de PL sont dominés par des effets à plusieurs corps de type annihilation exciton-exciton. Nous mettrons en évidence un taux d'annihilation dépendant de la densité initiale d'excitation.

3.1 Influence de la microstructure sur les propriétés d'émission

La figure [figure 3.1](#) présente une carte de PL d'un cristal de 4F-PEPI synthétisé par la méthode AVC précédemment décrite. L'émission est centrée à 2.37 eV pour les deux composés, conformément aux observations précédentes [76, 82, 126]. La forme de l'émission est proche d'une lorentzienne avec une largeur à mi-hauteur (LMH) de 60 meV.

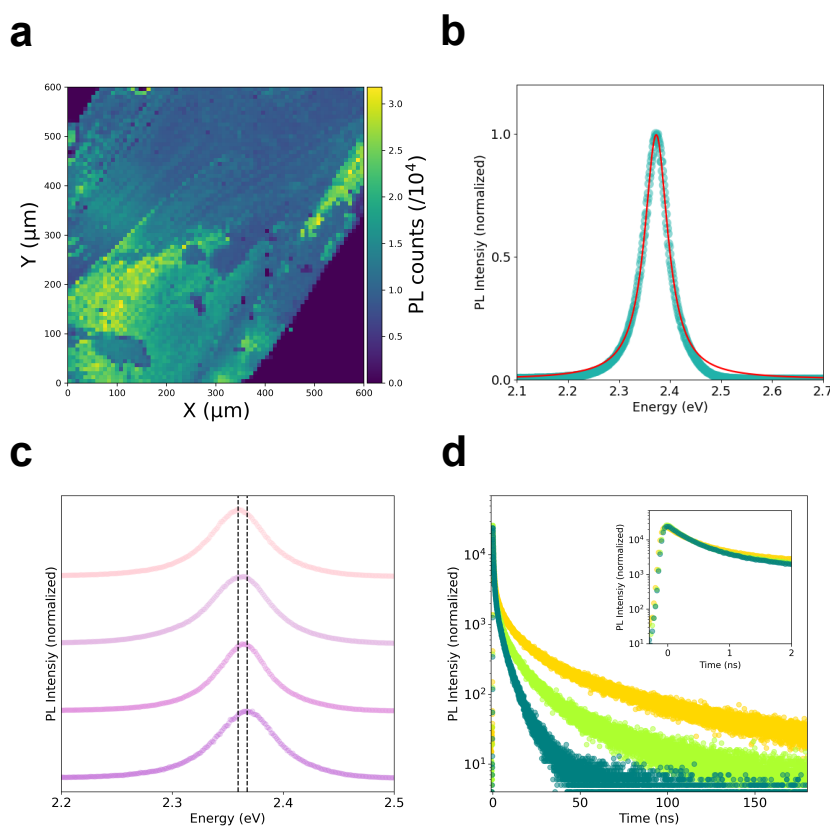


FIGURE 3.1 – **a)** Carte de PL d'un cristal de 4F-PEPI mesuré à une fluence de $3.3 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. **b)** Spectre de PL. En rouge, ajustement par une fonction Lorentzienne et **c)** spectre de PL en différents points du cristal. **d)** Déclins de PL en différents points du cristal. En insert : agrandissement sur une échelle de 2 ns.

La PL présente de légères variations à la surface du cristal. L'énergie du maximum présente des variations d'environ 10 meV. Dans la littérature, des contributions additionnelles à basse énergie sont parfois

reportées pour PEPI à température ambiante et attribuées à l'émission de défauts ou à des excitons auto-piégés [74, 127–129]. Les cristaux étudiés ici ne présentent pas de bande d'émission à basse énergie, ce qui est une indication de la bonne qualité cristalline de l'échantillon. L'intensité de PL peut varier d'un facteur 3 environ en fonction de la position sur le cristal. Nous avons mesuré des déclin de PL en différents points du cristal sur des temps longs. Comme on peut le voir sur la [figure 3.1d](#), les déclin présentent une composante initiale rapide avec un temps caractéristique inférieur à la nanoseconde et un temps long pouvant s'étendre sur plusieurs dizaines de nanosecondes. On observe une corrélation entre la composante longue du temps de vie et les régions les plus brillantes du cristal. En comparaison, l'intensité de PL aux premiers instants présente peu de variations. Nous avons obtenu des observations similaires sur les cristaux de PEPI.

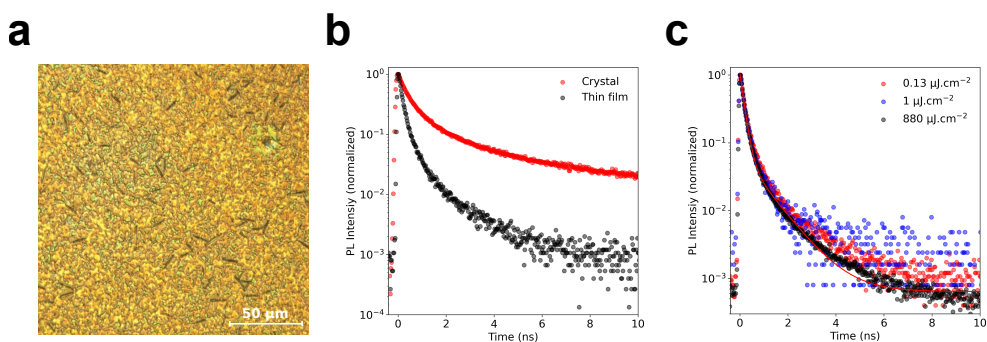


FIGURE 3.2 – **a)** Image de microscopie à contraste interférenciel d'un film polycristallin de PEPI. **b)** Comparaison entre les déclin de PL d'un film et d'un cristal. **c)** Déclin de PL pour un film de PEPI à différentes puissances d'excitation. Courbe rouge : ajustement bi-exponentiel du déclin avec des temps caractéristiques de 150 ps et 920 ps.

En comparaison, des temps de vie beaucoup plus courts sont obtenus sur les couches minces polycristallines. La [figure 3.2a](#) montre une image optique d'un film mince de PEPI obtenu par spin-coating, à partir d'une solution contenant les précurseurs dans du DMF. Pour une même puissance, on observe un temps de vie beaucoup plus court, avec une composante courte d'environ 150 ps, pour le déclin mesuré sur un film par rapport à un cristal de PEPI. Des valeurs similaires ont été rapportées dans la littérature [120, 130]. Les déclin des films minces sont pratiquement indépendants de la puissance d'excitation, même à très forte puissance d'excitation ([figure 3.2c](#)).

Au contraire, les déclin mesurés sur les cristaux de PH 2D sont très dépendants de la fluence. Les figures [3.3a](#) et [3.3b](#) montrent l'évo-

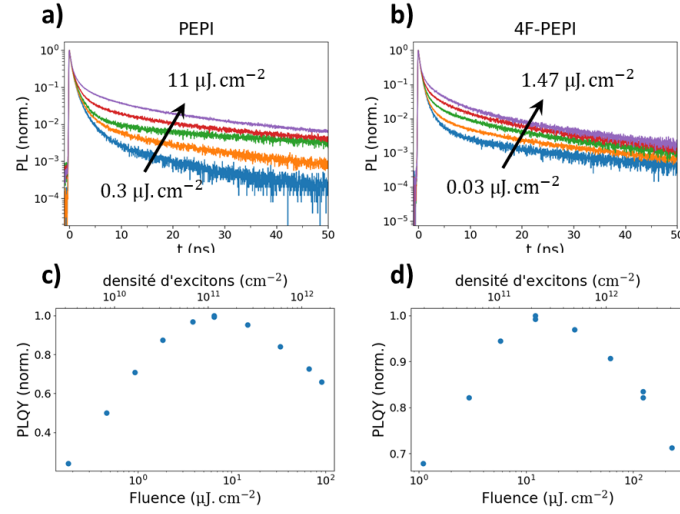


FIGURE 3.3 – **a)** et **b)** : Déclins de photoluminescence mesurés à différentes fluences d’excitation dans **a)** PEPI et **b)** 4F-PEPI. **c)** et **d)** : Rendement quantique de PL en fonction de la fluence (abscisse du bas) et de la densité d’excitons (abscisse du haut) mesuré sur un cristal de **c)** PEPI et **d)** 4F-PEPI.

lution des temps de vie de PEPI et 4F-PEPI avec la fluence. On observe dans un premier régime l’augmentation du temps de vie avec la densité de porteurs puis une diminution du temps de vie à haute fluence. Nous avons tracé sur les figures 3.3c et 3.3d l’évolution du rendement quantique de PL (PLQY : PL Quantum Yield) relatif, proportionnel à l’intensité de PL intégrée (PLI) divisé par la fluence (J) : $\eta \propto \frac{PLI}{J}$. On constate que le rendement quantique a la forme d’une courbe en cloche.

Nous pouvons définir un temps de vie moyen pour les déclins à partir d’un ajustement basé sur une somme d’exponentielles : $I(t) = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i}$. A_i est l’amplitude et τ_i le temps de vie caractéristique. Le temps de vie moyen est alors défini comme $\tau_{avg} = \langle \tau \rangle = \frac{\sum_i A_i \tau_i}{\sum_i A_i}$.

La figure 3.4a présente l’ajustement d’un déclin de PL mesuré sur PEPI par des sommes d’exponentielles. Nous avons mesuré les déclins sur au moins trois ordres de grandeur en intensité et en temps. Pour ajuster correctement l’ensemble du signal, nous constatons que 4 exponentielles sont nécessaires. L’évolution du temps de vie moyen avec la fluence est bien corrélée à l’évolution de rendement quantique (figure 3.4b).

Basé sur l’ensemble de ces observations, nous pouvons supposer que dans un premier régime, caractérisé par l’augmentation du rendement quantique des cristaux, une partie des charges se recom-

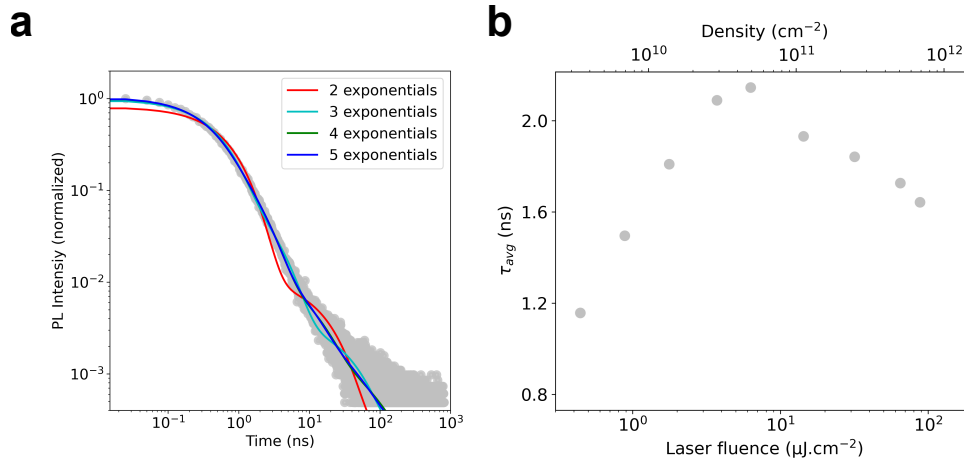


FIGURE 3.4 – **a**) : Déclin de PL de PEPI ajusté avec des sommes d'exponentielles. **b**) Temps de vie moyen en fonction de la fluence.

binent par l'intermédiaire de défauts, qui sont progressivement saturés lorsque la puissance augmente. Le déclin initial de 500 ps, non limité par notre résolution, semble être indépendant de la puissance. Le piégeage par les défauts se produit sur un temps caractéristique plus long de l'ordre de la nanoseconde. À forte puissance, nous supposons que le rendement quantique décroît à cause de l'effet Auger, ou annihilation exciton-exciton. L'absence de dépendance avec la puissance observée pour les films peut s'expliquer par la présence d'une forte densité de défauts, potentiellement au niveau des joints de grain. En effet, ces films présentent des tailles de grains submicrométriques. Cette interprétation est cohérente avec les rendements quantiques de PL très faibles rapportés pour les couches minces de PEPI, inférieurs à $<0.1\%$ [48, 130, 131]. Les rendements quantiques rapportés pour les cristaux de pérovskites 2D sont en comparaison plus élevés. Les estimations varient cependant grandement mais sont de l'ordre d'une dizaine de pourcents [127, 132]. Dans un sens, l'évolution du rendement quantique des cristaux est assez générale et comparable à ce qui est rapporté dans les pérovskites 3D, comme nous l'avons développé dans le chapitre 1 : dominée par des recombinaisons liées aux défauts à basse puissance et limitée par des recombinaisons non-radiatives de type Auger à forte puissance.

Cependant, contrairement aux pérovskites 3D, nous nous attendons à ce que l'espèce photo-excitée soit des excitons et non des porteurs libres. Comme nous l'avons expliqué, malgré des énergies de liaison excitoniques très élevées, les excitons peuvent être décrits comme des excitons de Wannier-Mott. L'interaction coulombienne

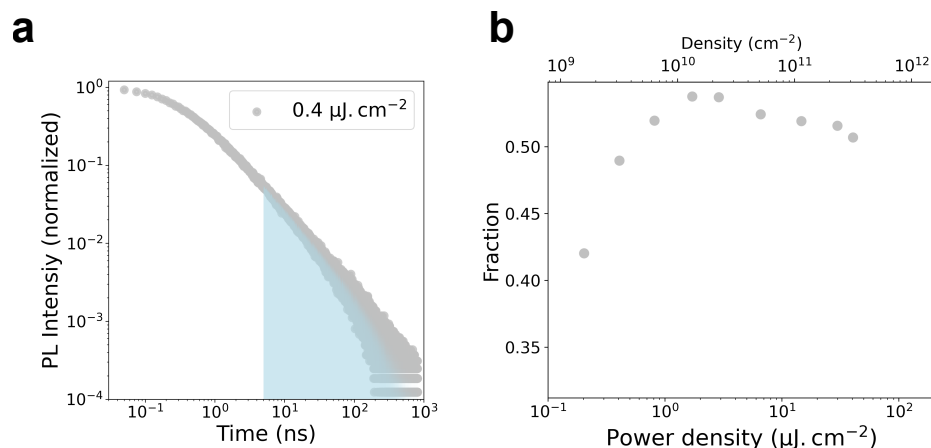


FIGURE 3.5 – **a)** Déclins de PL. La zone en bleu correspond au temps supérieur à 5 ns. **b)** Fraction de l'intensité de PL émise après 5 ns

devrait promouvoir une recombinaison rapide des excitons, sur des temps de l'ordre de quelques pico-secondes. La présence d'une composante longue, de plusieurs dizaines de nanosecondes est donc surprenante.

La présence d'une composante longue dans les déclins avait été notée dans quelques études précédentes portant sur les cristaux de PEPI [74, 89, 133]. Toutefois, son origine reste encore indéterminée. La majorité des études sur les processus de recombinaison dans les pérovskites hybrides 2D se sont concentrées sur la description des premières 5 à 10 nanosecondes des déclins, sans doute parce que l'intensité de PL décroît d'un à deux ordres de grandeur dans les premières nanosecondes. Nous notons cependant que la composante longue de l'émission représente une part non négligeable de l'émission totale, allant de 30 à 40 % (figure 3.5). De plus, à notre connaissance, aucune étude systématique des processus de recombinaison en fonction de la fluence n'a été entreprise.

Différentes hypothèses existent sur l'origine de cette composante longue. Elles posent la question de la nature de l'état photoexcité. Malgré des énergies de liaison excitoniques bien supérieures à l'énergie thermique (≈ 25 meV à température ambiante), différentes études supposent la présence à la fois d'excitons et de porteurs libres pour expliquer l'aspect multi-exponentiel des déclins [134, 135]. Cette hypothèse a été relancée récemment par la mise en évidence d'un effet polaronique qui pourrait stabiliser les porteurs libres [136, 137]. D'autres hypothèses reposent sur la présence d'un état réservoir, non émissif, lié à la présence de défauts ou bien d'un état excitonique sombre [87, 89].

Ces différentes hypothèses seront discutées plus en détail à la fin de ce chapitre.

3.2 Modélisation des déclin de photoluminescence

Nous avons développé une simulation pour ajuster les déclin de photoluminescence basée sur des modèles cinétiques. Afin de s'assurer de la robustesse de cette approche, nous avons tenté d'appliquer un ajustement global aux déclin mesurés, c'est-à-dire avec des paramètres fixes, sur une large gamme de densités de porteurs de charges. Cette approche a notamment été appliquée aux pérovskites hybrides 3D [116, 138], mais jamais aux PH2D. Nous avons développé un code en langage Python, en utilisant le package Imfit pour la résolution des équations différentielles.

Dans le cadre de ces modèles, l'évolution des différentes espèces photo-excitées sont décrites. Il est d'abord important de définir les différentes contributions dont nous allons tenir compte pour ce modèle.

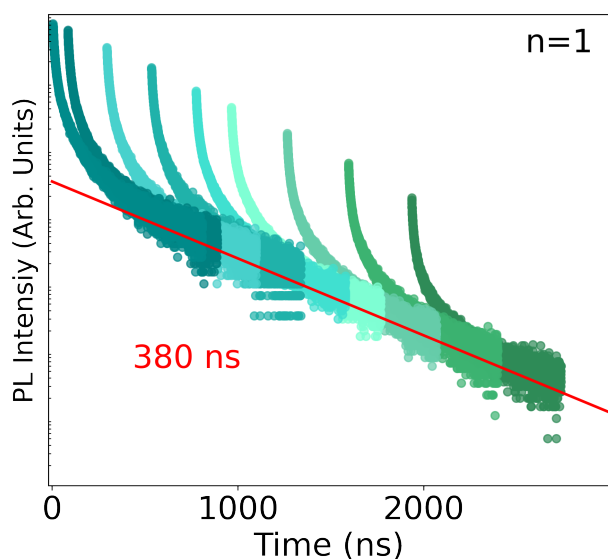


FIGURE 3.6 – Évolution du taux d'annihilation en fonction de la densité initiale mesurée pour différents cristaux de PEPI et 4F-PEPI. En rouge : ajustement par une loi en $\frac{1}{n_0}$

Les déclin que nous avons observés ne peuvent pas être décrits en ne prenant en compte qu'une seule espèce. Ce fait est souligné par la figure 3.6 où nous avons représenté une série de déclin non

normalisés mesurés à différentes puissances sur PEPI, en les décalant le long de l'axe temporel. Lorsque les déclin sont le résultat de la recombinaison d'une seule espèce dominante, comme une population d'excitons n_x , le taux de déclin de la PL à un instant t est uniquement déterminé par le niveau de population de cette espèce à cet instant ($\propto \frac{dn}{dt}(t)$). Dans ce cas, les différentes courbes, pour une même intensité de PL, c'est-à-dire pour une même densité de cette espèce $n(t)$, doivent présenter la même pente.[98] Dans notre cas, nous observons que les déclin finissent par présenter la même pente et retomber sur une même courbe monoexponentielle uniquement pour des temps très longs. La ligne rouge sur la [figure 3.6](#) correspond à une monoexponentielle avec un temps caractéristique de 380 ns. On constate donc que les déclin à un instant t , sont dépendants de l'histoire, des instants précédents, c'est-à-dire peuvent être qualifiés de non-markoviens. Une telle dynamique peut être produite en supposant que plusieurs espèces contribuent aux déclin [138].

Nous avons supposé que, suite à l'excitation laser, une population d'excitons se forme. En effet, nous avons constaté que l'intensité de PL à $t = 0$ ns (PL_0) variait linéairement avec la puissance incidente pour PEPI et 4F-PEPI. L'intensité de PL à $t = 0$ ns est caractéristique du processus de recombinaison spontané. Pour une recombinaison d'excitons, un processus monomoléculaire, une variation linéaire avec la fluence est bien attendue [139, 140]. C'est ce qu'on observe sur la [figure 3.7](#).

Sur la base des observations précédentes, nous sommes partis de l'hypothèse que l'évolution de la PL pouvait s'expliquer par une réponse hétérogène du matériau. Nous excitons un ensemble de couches de pérovskites lors d'une expérience, et nous pouvons supposer qu'elles ne présentent pas toutes la même réponse. En particulier, les couches à la surface du cristal sont susceptibles de présenter plus de défauts que les couches en volume. Nous avons donc considéré une distribution spatiale inhomogène de défauts dans le matériau. Dans cette interprétation, la forte densité de défauts des couches en surface est principalement responsable du déclin initial rapide, alors que les couches en volumes seraient à l'origine de la composante longue.

Nous considérons donc différentes populations d'excitons en présence de différentes densités de pièges. Une approche similaire a été appliquée pour décrire la dynamique des excitons dans des puits quantiques de AlGaIn/AIn.[141] Dans un premier temps, lorsque la fluence augmente, les pièges se remplissent jusqu'à la saturation et le rendement quantique augmente. Pour expliquer le déclin du PLQY à haute fluence, nous supposons que, dans ce régime, les défauts de-

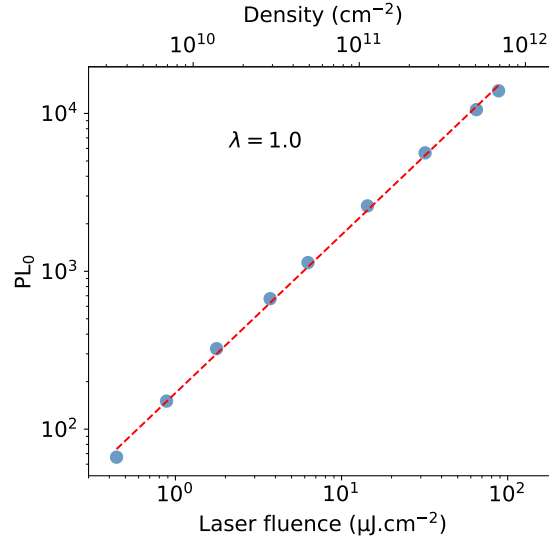


FIGURE 3.7 – Intensité de PL estimée au temps $t = 0$ ns après l'excitation en fonction de la fluence. En rouge : ajustement par une loi de puissance $PL_0 = \alpha J^\lambda$

viennent saturés et que le phénomène d'annihilation d'excitons devient prépondérant.

Dans cette approche, nous avons donc considéré plusieurs populations d'excitons i , chacune caractérisée par le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dn_{x,i}}{dt} = -\frac{n_{x,i}}{\tau} - C(T_i - N_i)n_{x,i} - \gamma n_{x,i}^2 \quad (3.1a)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = C(T_i - N_i)n_{x,i} - RN_i \quad (3.1b)$$

avec $n_{x,i}$, T_i et N_i la densité d'excitons, la densité totale de pièges et la densité de pièges occupés, τ le temps de vie effectif de l'exciton, C le coefficient de capture, γ le taux d'annihilation et R le taux de recombinaison non-radiatif de l'exciton piégé.

Nous avons commencé par considérer deux populations d'exciton : une population voyant une forte densité de défauts, possiblement en surface, et une population voyant une densité de défauts plus faible, en volume. Finalement, nous avons constaté que l'ajout d'une troisième population permettait de mieux reproduire les déclin. En revanche, l'ajout de populations supplémentaires n'améliore pas significativement l'ajustement et augmente de manière déraisonnable le nombre de paramètres pour l'ajustement.

Les meilleurs résultats obtenus par cette approche sont synthétisés sur la [figure 3.8](#) et le [tableau 3.1](#) avec trois populations. Les densités de défauts ont été exprimées en cm^{-3} pour pouvoir être comparées avec la littérature. On peut voir sur les [figure 3.8.a](#) et [figure 3.8.b](#) que les courbes issues de la modélisation reproduisent relativement bien l'évolution générale des déclin, avec un temps effectif de recombinaison de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. On note cependant un certain décalage à forte puissance, dans le régime où l'annihilation exciton-exciton domine.

Si on regarde maintenant les courbes du rendement quantique en fonction de la fluence (figures [3.8.c](#) et [3.8.d](#)), on voit que le modèle reproduit difficilement les données expérimentales. Il prédit cependant un rendement quantique assez faible pour ces composés, en relativement bon accord avec la littérature. La population 1 représente près de 90% de la population totale et sa densité de défauts est supérieure à celle des populations 2 et 3. La population 2 voit une densité de défauts intermédiaire et la population 3 une densité de défauts négligeable. Dans ce modèle la vaste majorité des excitons voit une densité élevée de défauts et se recombinent non-radiativement, ce qui implique une efficacité de luminescence assez faible, en accord avec les observations de la littérature. Le taux de recombinaison depuis les défauts (R) ne peut être précisé, l'ajustement des données renvoyant une valeur négligeable devant les autres processus.

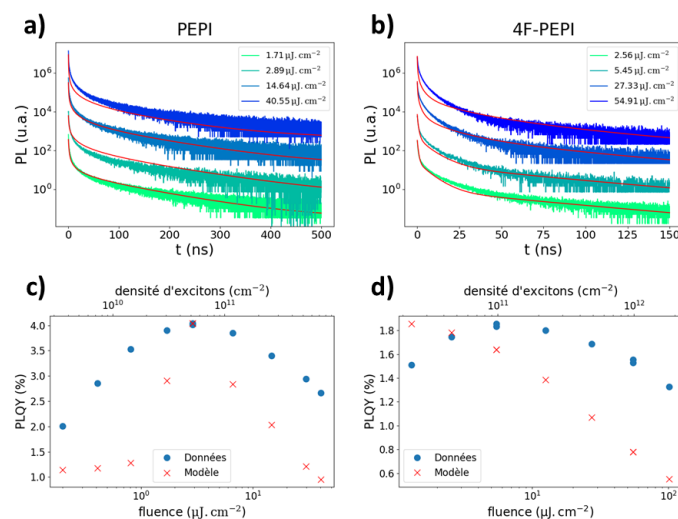


FIGURE 3.8 – Modélisation (en rouge) des déclin de PL (en vert et bleu) et de l'évolution du PLQY obtenus à partir des données de TRPL prises sur (a et c) PEPI et (b et d) 4F-PEPI.

	PEPI	4F-PEPI
Population 1	86.3%	91.3%
Population 2	13.1%	8.4%
Population 3	0.6%	0.2%
T_1 (cm ⁻³)	1.2×10^{19}	1.2×10^{20}
T_2 (cm ⁻³)	6.7×10^{18}	9.2×10^{18}
T_3 (cm ⁻³)	$< 10^{16}$	$< 10^{16}$
τ (ns)	110	57
C (cm ² .s ⁻¹)	0.09	0.01
γ (cm ² .s ⁻¹)	2×10^{-2}	1.9×10^{-2}

TABLE 3.1 – Paramètres utilisés pour obtenir les courbes de la [figure 3.8](#). Les populations 1, 2 et 3 sont exprimées en pourcentage de la population totale d'excitons créés dans le système.

Ce premier modèle que nous avons testé a le mérite de reproduire les tendances générales des déclin et du PLQY. Discutons maintenant de ses limitations.

La complexité des déclin nous a obligés à considérer trois populations distinctes, ce qui implique beaucoup de paramètres. Même si ces paramètres sont contraints par une approche d'ajustement global d'un jeu de données, on court le risque d'un excès de paramètres. À forte excitation, le modèle ne donne pas satisfaction pour des raisons qui seront développées ultérieurement.

Nous ne parvenons pas, avec ce modèle, à déterminer le taux R de recombinaison non-radiative depuis les défauts. Si ce taux s'avérait être lent devant notre cadence d'excitation nous pourrions avoir un phénomène d'accumulation au niveau des pièges. Nous avons réalisé des mesures en fonction de la cadence d'excitation à une fluence donnée afin d'étudier ce phénomène.

On constate sur la [figure 3.9](#) que le déclin initial est peu dépendant de la fréquence. Si la composante rapide du déclin peut effectivement être assignée à un piégeage des excitons, alors, dans ces conditions, il semble que nous n'observons pas d'accumulation entre deux excitations successives.

Toutefois, pour aller plus loin, une étude plus systématique de la PL en fonction de la fréquence d'acquisition et de la fluence serait né-

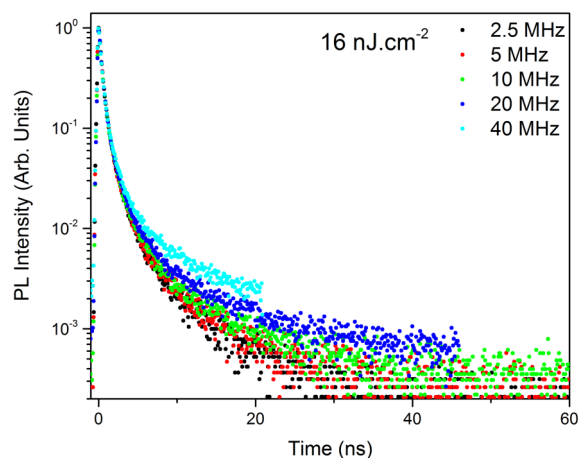


FIGURE 3.9 – Déclins de PL mesurés à différentes fréquences d’excitation pour une même fluence

cessaire [142]. En terme de modélisation, au lieu de simuler le déclin suite à une seule excitation pulsée, le programme pourrait être modifié pour simuler un train d’excitations pulsées [135, 143].

La simulation que nous avons développée pourrait également prendre en compte la possibilité d’un dé-piégeage des excitons. Par ailleurs, nous avons d’abord travaillé sur l’hypothèse d’une distribution spatiale inhomogène des défauts. Alternativement, nous pourrions considérer des distributions de pièges de différentes énergies. Seitz *et al.* ont dû considérer des distributions de pièges de différentes profondeurs pour expliquer leurs observations sur la diffusion des excitons dans PEPI [74].

3.3 Ajustement du rendement quantique de photoluminescence

Une approche plus simple que l’ajustement des déclins de PL passe par la modélisation du PLQY uniquement. Cette approche a été utilisée notamment pour donner une estimation des densités de défauts dans différentes pérovskites hybrides 3D [53, 144].

Le modèle cinétique utilisé est alors le suivant :

$$\frac{dn_x}{dt} = -\frac{n_x}{\tau} - \sum_i C_i(T_i - N_i) n_x - \gamma n_x^2 \quad (3.2)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = -C_i(T_i - N_i) n_x \quad (3.3)$$

où τ est le temps de vie des excitons, C_i est le produit de la section efficace de piégeage par la vitesse des porteurs et T_i est la densité totale de pièges. On considère ici deux types de pièges seulement et le modèle suppose que les recombinaisons non-radiatives avec les défauts est plus lente que la recombinaison des excitons. L'intensité de PL est donnée par :

$$I_{PL} = k \int_0^{\infty} n_x / \tau dt .$$

où k est une constante.

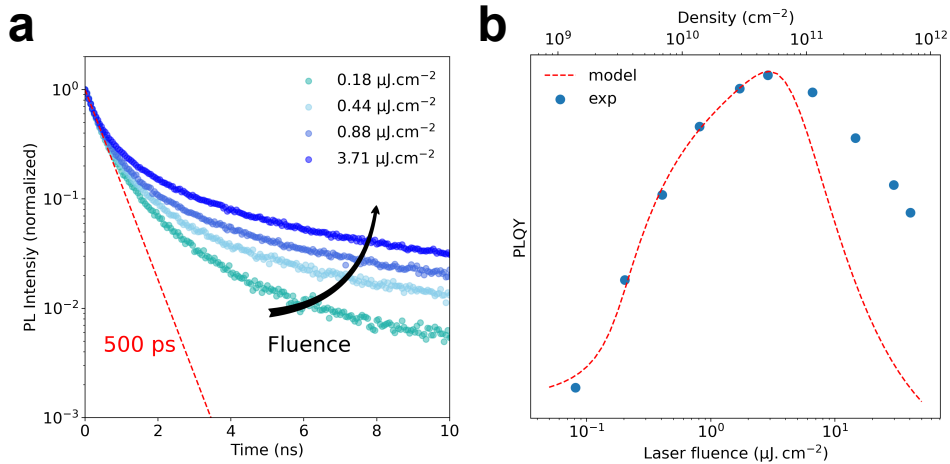


FIGURE 3.10 – a) Évolution des déclinés de PL en fonction de la fluence pour un point brillant. b) Évolution du rendement quantique en fonction de la fluence correspondante. Courbe rouge pointillée : ajustement basé sur le modèle de recombinaison cinétique

Ce modèle permet de très bien ajuster la partie basse fluence de l'évolution des rendements quantiques, comme le montrent les figures 3.10 et 3.11, à la fois dans le cas d'une zone brillante du cristal et dans le cas d'une zone sombre. Dans le premier cas, nous trouvons des densités de défauts de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et dans le deuxième cas des densités de défauts plus élevées de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

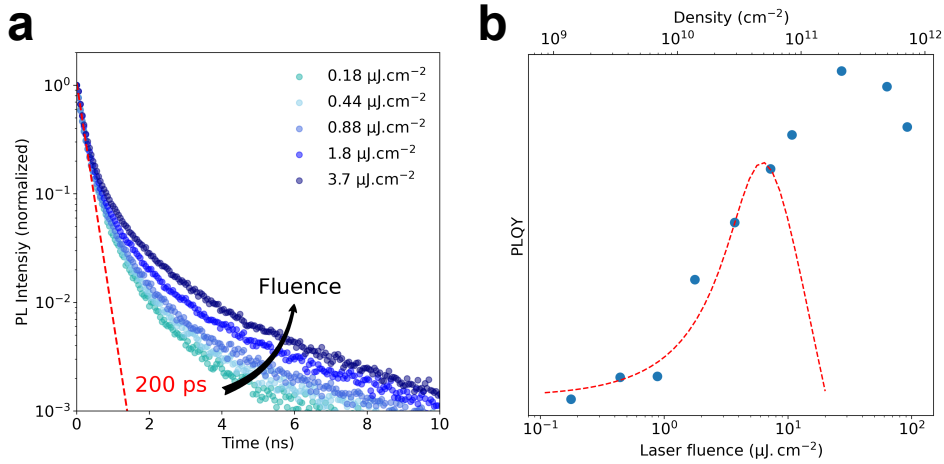


FIGURE 3.11 – a) Évolution des déclinés de PL en fonction de la fluence pour un point sombre. b) Évolution du rendement quantique en fonction de la fluence correspondante. Courbe rouge pointillée : ajustement basé sur le modèle de recombinaison cinétique

Nous notons cependant qu'avec ce modèle, comme avec l'approche d'ajustement global des déclinés, nous ne parvenons pas à reproduire correctement la diminution du rendement quantique à forte fluence. Nous allons développer les raisons de cette difficulté dans la section suivante.

3.4 Annihilation exciton-exciton

Afin d'étudier spécifiquement les processus de recombinaison non-radiatifs de type Auger, nous avons appliqué la procédure d'ajustement global aux déclinés mesurés à forte fluence. Nous supposons que, dans ce régime, les défauts sont saturés. L'évolution de la population d'excitons peut alors être modélisée par l'équation suivante :

$$\frac{dn_x}{dt} = -\frac{n_x}{\tau} - \gamma n_x^2 \quad (3.4)$$

dont la solution est :

$$n_x(t) = \frac{n_x(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1 + \gamma\tau n_x(0) [1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)]} . \quad (3.5)$$

Cette équation peut être écrite sous la forme :

$$\frac{1}{n_x(t)} = \left(\frac{1}{n_x(0)} + \gamma\tau \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \gamma\tau . \quad (3.6)$$

Les déclinés sont tracés dans cette forme linéarisée sur la [figure 3.12](#) pour PEPI sur un point brillant (a) et sur un point sombre (b) du cristal. Nous avons ajusté ces courbes en fixant de manière globale le temps de vie τ à 39 ns et 2.8 ns pour le point brillant et le point sombre respectivement. Cependant, si nous pouvons bien fixer un temps de vie τ , ce n'est pas le cas du taux d'annihilation γ . Nos mesures mettent en évidence un taux d'annihilation dépendant de la densité initiale d'exciton. Le taux γ est tracé en fonction de la densité initiale d'excitons $n_x(0)$ sur la [figure 3.13](#) pour différents points d'un cristal de PEPI et également pour un cristal de 4F-PEPI. De manière intéressante, le taux décroît avec la densité initiale $n_x(0)$ et cette évolution peut être très bien décrite par une loi en $1/n_x(0)$.

Le taux d'annihilation est interprété comme la conséquence de deux processus : la diffusion des excitons jusqu'à une distance critique R_c , suivie de la recombinaison de type Auger.[145] Le taux d'annihilation présente une variation entre approximativement $0.08 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $0.005 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ lorsque la densité d'excitons varie entre 10^{10} cm^{-2} et 10^{12} cm^{-2} . Ces densités correspondent à des distances exciton-exciton initiales de 60 nm et 6 nm approximativement. Ces distances sont bien plus grandes que la taille de l'exciton définie par son rayon de Bohr, estimé à 1.5 nm.[73] Les excitons doivent donc diffuser avant d'interagir. La longueur de diffusion des excitons a été estimée pour PEPI à environ 236 nm, avec une constante de diffusion de $D = 0.192 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. La diffusion semble être encore supérieure dans 4F-PEPI, avec une constante de diffusion d'environ $0.22 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [74]. Ces valeurs sont bien supérieures aux taux d'annihilation estimés. Les processus d'annihilation dans PEPI et 4F-PEPI semblent donc limités par le processus de réaction plutôt que de diffusion. Une conclusion similaire a été tirée des observations sur les PH2D basées sur le butylammonium comme cation organique [146].

Ce comportement du taux d'annihilation avec la densité initiale d'excitons est singulier et, à notre connaissance, une telle observation n'a jamais été rapportée.

Nous pouvons écarter le fait que ce comportement soit lié à la photo-dégradation du matériau. En effet, nous avons étudié le processus de photo-dégradation dans les PH2D et avons travaillé de sorte à minimiser son impact, comme expliqué dans l'annexe B. Nous avons observé que la photo-dégradation induisait une accélération des déclinés, et en particulier renforçait le poids de la composante courte que nous avons associée aux défauts. La photo-dégradation, si elle avait lieu sur le temps de la mesure, devrait conduire à une surestimation du taux de recombinaison Auger. Ici, le processus est inverse : à forte

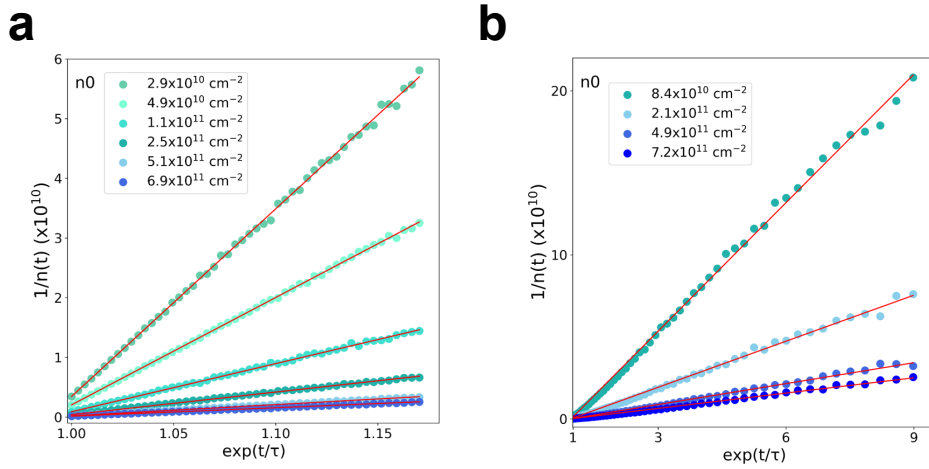


FIGURE 3.12 – Déclins de PL linéarisés pour PEPI sur un point **(a)** brillant et **(b)** sombre. En rouge : ajustement de données par l'équation 3.6.

excitation les déclins sont plus lents qu'attendu si le taux d'annihilation était constant.

Nous pouvons évoquer différentes hypothèses pour expliquer ce phénomène. Nous pourrions penser que l'estimation du taux d'annihilation est influencée par la présence de défauts, que nous avons supposés saturés dans notre modèle et donc n'influençant pas la dynamique à haute fluence. Dans d'autres matériaux 2D, les TMD, les estimations du taux d'annihilation exciton-exciton varient sur plus de trois ordres de grandeurs, entre $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [145, 147–150]. Une raison avancée pour ces variations est l'influence des défauts sur le processus d'annihilation. Ainsi, il a été suggéré que pour le composé WS_2 , la présence de défauts limite la diffusion des excitons et ainsi réduise le taux d'annihilation [151, 152]. Inversement, différentes études semblent indiquer que la présence de défauts facilite les processus d'annihilation [149, 153]. Liu *et al.* ont observé un taux d'annihilation dépendant de la densité initiale d'excitons dans MoSe_2 et proposé que le processus d'annihilation soit promu par les défauts [154].

Cependant, dans nos observations, nous notons que l'estimation du taux d'annihilation pour différents cristaux, de PEPI et 4F-PEPI et pour différentes positions, présentant différentes densités de défauts, est très reproductible. Dans le cas où les défauts joueraient un rôle dans le processus d'annihilation, nous nous attendrions au contraire à une variation importante du taux mesuré.

Une autre hypothèse est à considérer à forte densité de porteurs. Avec un effet Auger à trois corps, en considérant des porteurs libres,

à forte densité d'excitation, des déviations par rapport à une dépendance trimoléculaire ont été mises en avant [155]. La dépendance cubique avec la densité de porteurs tend vers une dépendance subquadratique, du fait du remplissage de l'espace des phases à haute densité. En effet, la dépendance cubique de l'effet Auger (et la dépendance quadratique de l'émission spontanée de porteurs libres), généralement supposée dans les modèles de recombinaison, repose sur la possibilité de décrire la distribution de porteurs par une distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette approximation ne tient plus à forte densité de porteurs. La forme suivante a alors été proposée pour tenir compte de la dépendance du coefficient Auger avec la densité de porteurs de charges n :

$$C(n) = \frac{C_0}{1 + n/n_c}$$

où C_0 est le coefficient Auger à relativement faible densité [156, 157]. Une telle loi donne bien une décroissance qui varie comme l'inverse de la densité à forte puissance. Cependant, nous observons une décroissance qui varie comme l'inverse de la densité initiale d'excitons $n_x(0)$ et non la densité d'excitons instantanée $n_x(t)$.

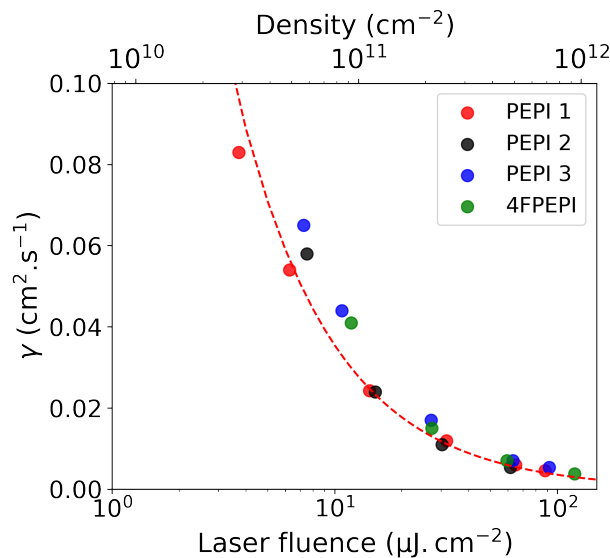


FIGURE 3.13 – Évolution du taux d'annihilation en fonction de la densité initiale mesurée pour différents cristaux de PEPI et 4F-PEPI. En rouge : ajustement par une loi en $\frac{1}{n_x(0)}$

Des études supplémentaires seront nécessaires pour comprendre l'origine de ce comportement. Afin d'aller plus loin dans la description des processus de recombinaison, il serait nécessaire que la nature

de la ou des espèces photo-excitées soit plus fermement établie. En particulier la nature de l'état sombre, réservoir de charges, souvent invoqué pour expliquer la dynamique. Comme nous l'avons évoqué précédemment, le sujet est encore très débattu.

Nos mesures semblent indiquer que cet état ne correspond pas à des pièges [158]. Certes, les processus de piégeage-dépiégeage sont connus pour causer une luminescence retardée [159]. Ce processus a été souligné récemment pour expliquer les temps de vie de nanoparticules de pérovskites et de couches minces de pérovskites 3D [160, 161]. Cependant, notre étude en fonction de la densité de puissance montre que la composante longue est d'autant plus présente que nous augmentons la fluence, c'est-à-dire que nous saturons les pièges. Un comportement exactement inverse est attendu dans le cas où la composante longue serait due à de la luminescence retardée liée au dé-piégeage [162].

Une autre hypothèse porte sur la coexistence de porteurs libres (formant des polarons) avec les excitons [136]. Dans ce cas, il faut imaginer que ces porteurs sont sombres et reforment des excitons avant de se recombinaison. Par rapport aux déclins que nous avons mesurés, ils ne présentent pas de signe d'un processus de recombinaison radiatif bimoléculaire. L'évolution de la PL_0 indique bien un processus spontané monomoléculaire lié à des excitons. Les effets polaroniques ont été mis en évidence dans les pérovskites 3D. Si l'hypothèse d'une stabilisation des charges par les effets polaroniques dans les pérovskites 2D est intéressante, il manque encore des preuves expérimentales de cet effet et une évaluation de l'énergie de stabilisation polaronique. Cette énergie devrait être considérable si on doit la comparer à l'énergie de liaison des excitons d'environ 220 meV.

Une troisième hypothèse concerne la présence d'un état excitonique sombre. Le problème a été le sujet de nombreuses études pour les nanoparticules de pérovskites 3D [86, 88, 163]. Des travaux de magnéto-optique devront établir en particulier la structure fine excitonique et mettre en évidence l'influence possible de cet état sombre sur la dynamique de recombinaison.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique des recombinaisons à température ambiante dans les pérovskites 2D. Pour cela, nous avons mesuré de manière systématique les déclins en fonction de la densité de porteurs dans des cristaux et couches minces de PH2D à base des cations PEA et 4F-PEA. Nos résultats sur les déclins de

PL montrent l'existence d'une composante courte sub-nanoseconde et d'une composante longue avec un temps caractéristique de plusieurs dizaines de nanosecondes. À basse fluence, la dynamique est dominée par la recombinaison avec des pièges. Lorsqu'on augmente la fluence, les pièges se remplissent progressivement jusqu'à être saturés à forte fluence. La dynamique de recombinaison est alors dominée par un processus de recombinaison non-radiatif de type Auger, ou annihilation exciton-exciton. Nous avons développé un modèle cinétique afin de simuler les déclin de luminescence et d'en extraire une densité de défauts. À forte fluence, nous mettons pour la première fois en évidence un taux d'annihilation dépendant de la densité initiale d'excitons $n_x(0)$. Il varie entre environ $0.08 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $0.005 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous comparerons dans le chapitre suivant ce comportement singulier avec les observations faites sur les phases de PH2D comprenant 2, 3 et 4 feuillets de pérovskites.

Chapitre 4

Étude de la dynamique de recombinaison en fonction du nombre de feuillets dans les pérovskites 2D

Sommaire

4.1	Évolution des propriétés d'émission avec la largeur du puits	82
4.2	Analyse des déclins de PL en fonction de la fluence	87
4.2.1	Évolution des déclins à basse fluence	87
4.2.2	Évolution des déclins à haute fluence : annihilation d'excitons	89
4.3	Conclusion	92

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'évolution de la dynamique de recombinaison dans les PH 2D de formule $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ en fonction du nombre de feuillets inorganiques (n). La principale conséquence de l'augmentation de l'épaisseur de la couche pérovskite est une diminution du confinement.

Dans un premier temps, nous montrons que cela se traduit, pour la photoluminescence, par la présence d'une fraction de porteurs libres, croissante à mesure que le nombre de feuillets augmente. Nous discutons de la possibilité d'un équilibre entre excitons et porteurs libres.

Ensuite, nous étudions l'évolution des déclin en fonction de la fluence. À faible fluence, les déclin sont non-exponentiels pour les composés bi- et tri-feuillets et nous mettons en évidence une composante sub-nanoseconde associée à un processus de recombinaison non-radiatif avec les défauts.

Enfin à forte fluence, la dynamique de recombinaison est dominée par le processus d'annihilation exciton-exciton. L'ajustement global des courbes de déclin temporel nous permet de mettre en évidence un taux d'annihilation relativement faible et diminuant avec le nombre de feuillets.

4.1 Évolution des propriétés d'émission avec la largeur du puits

La [figure 4.1](#) montre les spectres de PL des cristaux de PH 2D avec $n = 1, 2, 3$ et 4 à température ambiante. L'émission est caractérisée par un seul pic, lié à la présence d'une unique phase [[123](#), [164](#)]. Cette observation contraste avec les études réalisées sur les films de PH 2D, qui présentent généralement un mélange de phases avec différentes émissions associées et des phénomènes de transfert d'énergie entre ces phases [[48](#), [165](#)]. L'émission présente un décalage vers le rouge lors de l'augmentation de la largeur du puits quantique, comme attendu avec la diminution du confinement quantique [[17](#)].

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'énergie de liaison de l'exciton E_L diminue avec le nombre n de feuillets de pérovskites.

Au moment où nous avons débuté ces travaux, E_L n'avait été estimé que pour les composés $n = 1$ et $n = 2$ à partir de mesures d'absorption et PL en fonction de la température. E_L avait été estimé dans $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ et $(\text{PEA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ à 220 meV et 170 meV respectivement [[49](#), [82](#)]. Pour les PH 2D à base de butylammonium (BA), des mesures de spectroscopie optique et magneto-absorption par Blancon *et al.* ont permis de préciser la valeur de E_L pour une valeur de n allant de 1 à

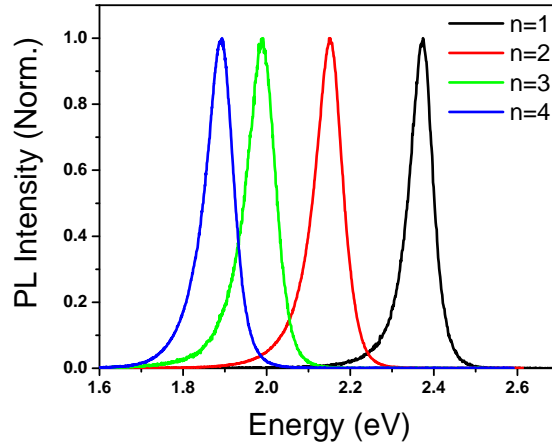


FIGURE 4.1 – Spectres de PL des cristaux de PH 2D pour $n = 1, 2, 3$ et 4

5 [20]. Les auteurs ont par ailleurs proposé une loi empirique pour d'écrire l'évolution de E_L en fonction du nombre de feuillets :

$$E_L = \frac{E_0}{\left(1 + \frac{\alpha-3}{2}\right)^2} \text{ avec } \alpha = 3 - \gamma e^{-\frac{L_p}{2a_0}} \quad (4.1)$$

où $E_0 = 16$ meV et $a_0 = 4.6$ nm représentent l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton dans MAPI, $L_p = 0.63 \times n$ la largeur d'un feuillet d'octaédres et γ un paramètre de correction pour tenir compte de l'effet de confinement diélectrique.

En ajustant les valeurs de la littérature pour $n = 1$ et $n = 2$, avec cette loi, nous trouvons une valeur de $\gamma = 1.56$ pour les pérovskites à base de PEA (figure 4.4a). Un facteur de 1.76 avait été trouvé pour les composés reposant sur l'utilisation de BA. La valeur plus faible estimée ici est en accord avec un contraste diélectrique plus faible pour les pérovskites à base de PEA [49].

Nous avons ainsi estimé E_L à 125 meV et 100 meV pour $n = 3$ et $n = 4$ [166]. Bien sûr, cette estimation n'est qu'approximative et des mesures supplémentaires sont nécessaires pour préciser la valeur de E_L pour les composés de $n = 3$ et $n = 4$.

En 2021, une étude réalisée par Paulina Plochocka et ses collaborateurs a estimé E_L pour les composés basés sur PEA par des mesures magnéto-optiques [167]. Les valeurs rapportées sont de 265 meV, 162 meV et 78 meV pour les trois premiers composés de la série de Ruddlesden-Popper. L'évolution dévie sensiblement de la loi empirique décrite ci-dessus. À notre connaissance, il n'existe pas de mesures similaires pour le composé $n = 4$.

Nous avons mesuré les déclin de PL dans des cristaux de PH 2D sur une large gamme de fluences pour les différentes largeurs de la couche pérovskite. Des déclin caractéristiques à différentes fluences d'excitation sont présentés sur la [figure 4.2](#). Les déclin sont non-exponentiels, s'étendent sur plusieurs dizaines de nanosecondes, et présentent une évolution complexe avec la fluence.

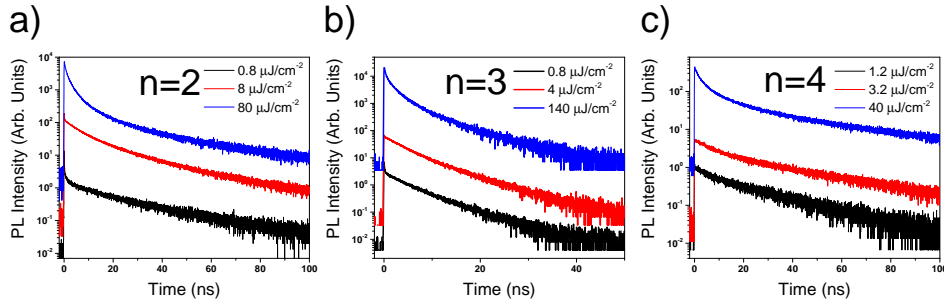


FIGURE 4.2 – Déclin de PL mesurés à différentes fluences pour les PH 2D avec $n = 2, 3$ et 4

Nous devons d'abord nous demander quelle est la nature de l'état photoexcité dans ces matériaux. Lorsqu'on augmente le nombre de feuillets, la structure des PH 2D tend vers la structure 3D des pérovskites hybrides. Cette dernière possède une énergie de liaison excitonique faible devant l'énergie thermique à température ambiante, avec $E_L \approx 2 - 15$ meV, et est caractérisée par un régime de porteurs libres [75, 168, 169]. Ainsi, nous devrions observer une transition entre un régime excitonique et un régime de porteurs libres en fonction de la largeur de la couche pérovskite. Nous nous sommes intéressés à nouveau à l'intensité de PL émise aux premiers instants des déclin, lors de l'excitation pulsée, notée PL_0 . Comme décrit au chapitre 3, l'évolution en fonction de la fluence de cette quantité nous renseigne sur le mécanisme monomoléculaire ou bimoléculaire de la recombinaison radiative spontanée [98, 113, 139, 170].

On a tracé sur la [figure 4.3](#) l'intensité de PL à $t = 0$ ns en fonction de la fluence pour les composés allant de $n = 1$ à $n = 4$. Les courbes ont été ajustées par une fonction puissance : $PL_0 = \alpha J^\lambda$, avec J la fluence d'excitation du laser. Comme discuté au chapitre 3, PL_0 évolue de manière linéaire pour le composé mono-feuillet ($n = 1$) avec l'excitation. Lorsqu'on augmente le nombre de feuillets, on observe une évolution sur-linéaire de PL_0 avec la fluence et donc avec la densité d'excitons. On remarque que la surlinéarité augmente avec n . Il est intéressant de comparer ce résultats aux observations faites dans

le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) pour lequel une dépendance quadratique a clairement été démontrée, caractéristique d'une recombinaison bimoléculaire de charges libres [170].

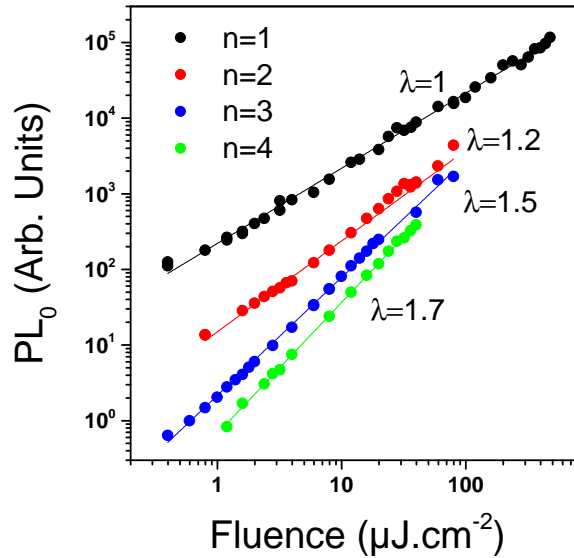


FIGURE 4.3 – Intensité de PL à l'instant $t = 0$ ns en fonction de la fluence d'excitation. Lignes continues : ajustement par la fonction $PL_0 = \alpha J^\lambda$.

Nous rappelons que nous excitons ici les PH 2D à haute énergie (3,06 eV). Suite à une excitation dans le continuum, une paire électron-trou se forme et peut relaxer vers des énergies plus faibles avant de former un exciton. L'évolution sur-linéaire de PL_0 peut s'expliquer par la présence d'une fraction croissante de charges restant libres dans la population photo-excitée.

Cette observation est donc cohérente avec la diminution de l'énergie de liaison excitonique avec le nombre de feuillettes et une transition progressive d'un régime excitonique vers un régime de porteurs libres. On observe cependant un seul pic d'émission au niveau de la transition excitonique. On peut donc penser que, lors d'une rencontre entre un électron et trou, le processus de formation d'un exciton est favorisé par rapport à une recombinaison électron-trou libre comme cela a pu être montré dans les puits quantique de GaAs [171]. Dans ces derniers, les questions de la formation des excitons et de l'existence d'un équilibre thermodynamique entre la population d'excitons et de porteurs libres ont été particulièrement étudiées [172–176]. L'équilibre thermodynamique est définie par l'équation de Saha, qui s'exprime à

Composé	E_L (meV)
n = 1	220
n = 2	170
n = 3	125
n = 4	100

TABLE 4.1 – Tableau des valeurs de l'énergie de liaison (E_L) de l'exciton utilisées dans l'équation de Saha pour les différents n.

deux dimensions comme :

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{1}{n} \frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} e^{-E_b/k_B T} \quad (4.2)$$

où x est la fraction de porteurs libres, n la population photo-excitée totale, μ est la masse réduite de l'exciton, E_b est l'énergie de liaison excitonique.

Sur la base des valeurs estimés de E_L , et en prenant une masse réduite estimée à approximativement $0.1m_e$ ($m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg la masse de l'électron libre) [167], nous pouvons calculer la fraction de porteurs libres prédite par la relation de Saha.

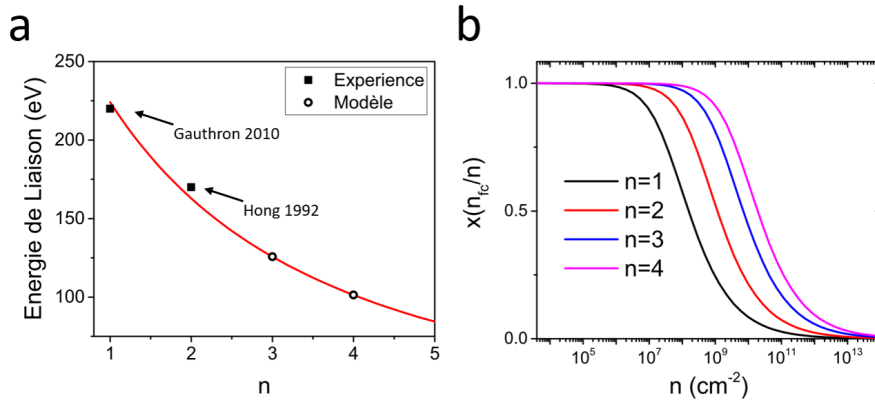


FIGURE 4.4 – **a)** Énergie de liaison de l'exciton dans $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ en fonction de n. Les carrés noirs sont les estimations des réf. [49, 82]. L'équation 4.1 reproduit les points expérimentaux pour une valeur de $\gamma = 1.56$. **b)** Fraction de charges libres $x = n_{fc}/n$ en fonction de la densité totale n dans $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour $n = 1, 2, 3$ et 4 à température ambiante.

Nous avons tracé l'évolution de x en fonction de n pour les différents composés sur la [figure 4.4](#). L'équation de Saha prédit une proportion négligeable de porteurs libres pour $n = 1$ aux densités utilisées dans nos mesures, mais une fraction importante des espèces photo-excitées pour $n = 4$. Les densités d'équilibre, pour lesquelles on a autant de charges libres que d'excitons ($n_{fc} = n_x$), sont de $1.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, $1.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, $7.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ et $1.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour $n = 1, 2, 3$ et 4 respectivement.

Ainsi, nos précédentes observations sont compatibles avec l'équilibre thermodynamique. Sur la base de mesures de PL, nous ne pouvons toutefois pas vérifier cet équilibre de manière quantitative. Nous ne sommes pas capables de séparer clairement les contributions des porteurs libres et des excitons. Des études supplémentaires seraient nécessaires, notamment de spectroscopie terahertz, pour déconvoluer la part de chaque espèce [175–177]. Nous ajoutons que l'équation de Saha prédit que l'équilibre tend vers une majorité d'excitons dans le régime haute fluence étudié par la suite.

4.2 Analyse des déclins de PL en fonction de la fluence

Nous allons nous intéresser maintenant à l'évolution des déclins de PL en fonction de la fluence et nous séparons deux régimes distincts d'excitation.

4.2.1 Évolution des déclins à basse fluence

La [figure 4.5](#) présente l'évolution des déclins dans un régime de basse fluence, en se concentrant sur les dix premières nanosecondes. Le temps de vie des composés $n = 2$ et $n = 3$ augmente avec la fluence. Les déclins présentent, à basse fluence, une composante sub-nanoseconde, avec un temps caractéristique d'environ 120 ps. Le poids de cette composante dans le déclin tend à disparaître lorsqu'on augmente la puissance d'excitation.

Ce temps est par ailleurs nettement plus rapide que le déclin initial observé pour $n = 1$, qui présentait un temps caractéristique de 500 ps. On observe donc un changement plus radical de la forme des déclins lorsqu'on passe de $n = 1$ à $n = 2$ que de $n = 2$ à $n = 3$. Notons que pour les composés $n > 1$, on ne fait pas que changer la taille du puits, mais on ajoute aussi le cation CH_3NH_3^+ dans la structure, ce qui pourrait influencer la dynamique [178]. Pour le composé $n = 4$, la composante

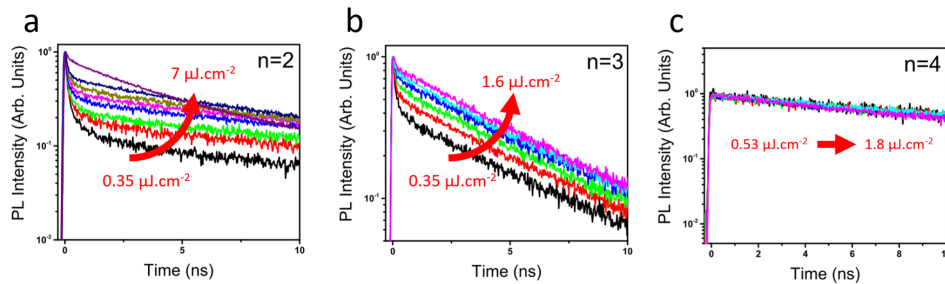


FIGURE 4.5 – Évolution des déclin de PL en fonction de la fluence d’excitation sur une échelle de 10 ns pour **a)** $n = 2$, **b)** $n = 3$ et **c)** $n = 4$.

rapide est absente et le déclin est proche d’une mono-exponentielle, et pratiquement indépendant de la fluence dans ce régime d’excitation.

La composante rapide mesurée sur $n = 2$ et $n = 3$ peut-être attribuée à des centres de recombinaison non-radiatifs, qui sont progressivement saturés avec l’augmentation de la fluence.

L’évolution des temps de vie moyens obtenus à partir d’un ajustement multi-exponentiel est tracé sur la [figure 4.6](#). On observe bien une augmentation du temps de vie dans la gamme de fluence $1-10 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les composés $n = 2$ et $n = 3$.

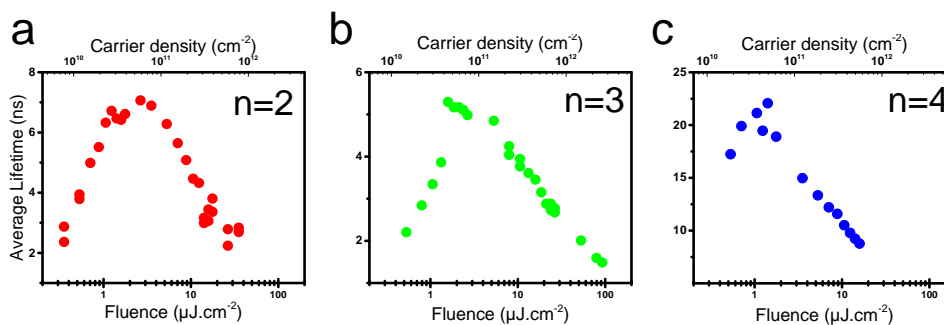


FIGURE 4.6 – Temps de vie moyen des déclin de PL en fonction de la fluence pour les composés **(a)** $n = 2$, **(b)** $n = 3$ et **(c)** $n = 4$.

Nous avons tracé sur la [figure 4.7](#), l’évolution de la PL intégrée (TIPL) et du rendement quantique (PLQY), défini comme le rapport de la TIPL divisée par la fluence, en fonction de la fluence et de la densité pour les différents composés.

Nous observons bien une augmentation du PLQY avec la fluence, compatible avec un phénomène de remplissage des défauts. Cepen-

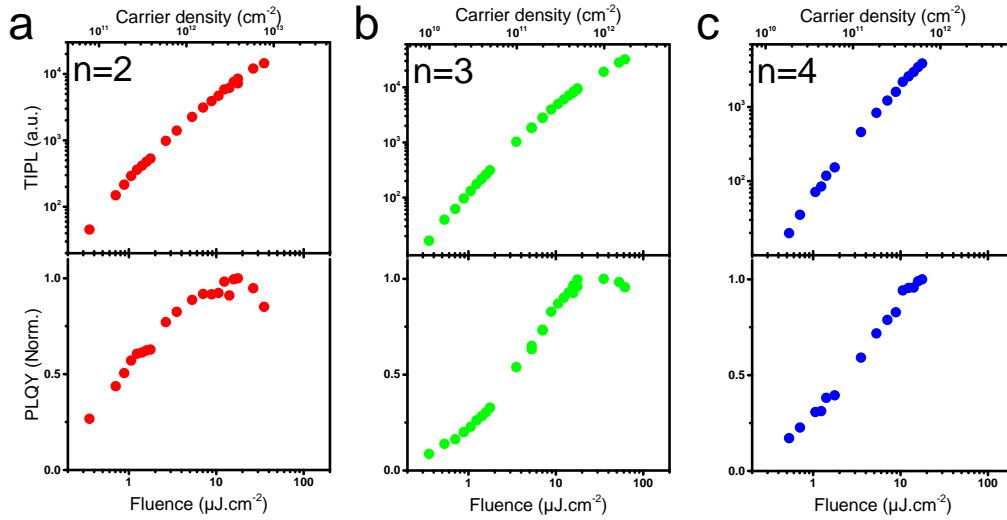


FIGURE 4.7 – PL intégrée and PLQY normalisé en fonction de la fluence pour (a) $n = 2$, (b) $n = 3$ et (c) $n = 4$.

nant, il est aussi possible que l'augmentation de l'efficacité de luminescence soit en partie liée à l'augmentation de la fraction d'excitons avec la fluence. La formation d'excitons est un phénomène bimoléculaire, qui évolue donc de manière quadratique avec la densité. À haute puissance, les excitons devraient constituer la part majoritaire de la population photoexcitée [140].

4.2.2 Évolution des déclin à haute fluence : annihilation d'excitons

À forte densité d'excitation, on observe une accélération du taux de recombinaison, donc une diminution du temps de vie clairement visible sur la figure 4.6. On observe également un plateau, voir une légère diminution du PLQY (figure 4.7).

Nous interprétons l'accélération des déclin comme liée au processus d'annihilation exciton-exciton (AEE). Comme décrit au chapitre 3, si nous supposons qu'à forte excitation, nous avons essentiellement une population d'excitons, et que les pièges sont saturés, alors nous pouvons décrire la dynamique de recombinaison par :

$$\frac{dn_x}{dt} = -\frac{n_x}{\tau} - \gamma n_x^2 \quad (4.3)$$

dont la solution est :

$$n_x(t) = \frac{n_x(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1 + \gamma\tau n_x(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]} . \quad (4.4)$$

Cette équation peut être écrite sous la forme linéarisée : [179]

$$\frac{1}{n_x(t)} = \left(\frac{1}{n_x(0)} + \gamma\tau\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \gamma\tau . \quad (4.5)$$

Le temps de vie τ peut être extrait des mesures de déclin à une fluence intermédiaire, pour laquelle le phénomène d'annihilation n'est pas dominant. Il est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Nous avons alors ajusté de manière globale l'ensemble des déclins à différentes fluences. La figure 4.8 présente les résultats de l'ajustement global des courbes avec un taux d'annihilation γ fixe pour l'ensemble des fluences. On constate que le modèle reproduit bien les observations expérimentales. Le taux γ est relativement faible, de l'ordre de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et décroît lorsqu'on augmente la largeur du puits.

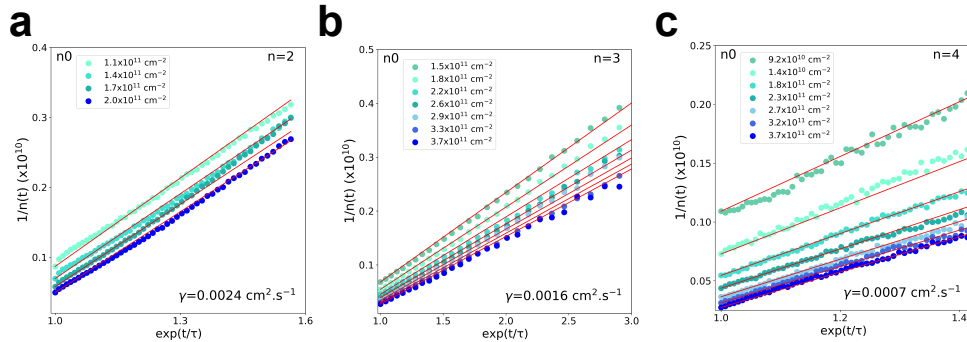


FIGURE 4.8 – Déclins de PL linéarisés pour les PH 2D à base de PEA pour **(a)** $n = 2$, avec $\tau = 13.7 \text{ ns}$, **(b)** $n = 3$, avec $\tau = 6.1 \text{ ns}$ et **(c)** $n = 4$, avec $\tau = 17.7 \text{ ns}$.

Nous avons par ailleurs réalisé des mesures similaires sur les PH 2D basées sur le cation 4F-PEA (figure 4.9). L'ajustement des déclins linéarisés est également satisfaisant. On mesure un taux d'annihilation encore plus faible que pour PEA et également une diminution de ce taux avec l'augmentation du nombre de feuillettes.

Le phénomène d'AEE a été étudié dans les PH 2D à base de cation BA pour $n = 1, 2, 3, 4$ et 5, sur la base de mesures de microscopie d'absorption transitoire par Deng *et al.* [146]. Les auteurs observent une diminution du taux d'annihilation de $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $n = 1$ à $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $n = 5$. Notons qu'en absorption transitoire,

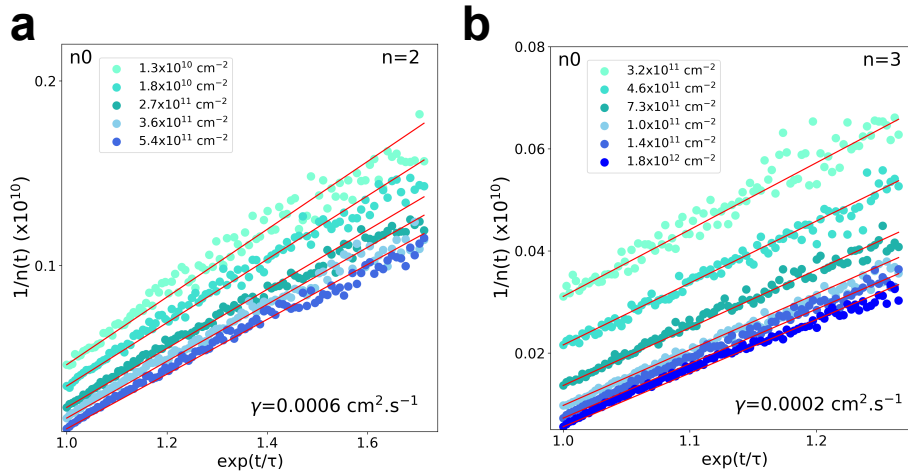


FIGURE 4.9 – Déclins de PL linéarisés pour les PH 2D à base de 4F-PEA pour (a) $n = 2$, avec $\tau = 23 \text{ ns}$, et (b) $n = 3$, avec $\tau = 50 \text{ ns}$.

la mesure est sensible à l'ensemble de la population photoexcitée. Il est difficile de distinguer l'origine du terme bimoléculaire qui peut provenir de l'AEE, mais également de la rencontre entre une électron et un trou conduisant à la formation d'un exciton. En photoluminescence, nous sommes directement sensibles à l'évolution de la population qui se recombine de manière radiative. L'accord que nous observons entre le modèle cinétique décrit précédemment et les déclins indiquent que nous observons bien un phénomène de recombinaison bimoléculaire non-radiatif.

La diminution du taux d'annihilation avec le nombre de feuillets est cohérente avec une diminution de l'énergie de liaison excitonique et de l'interaction électron-trou [180]. Deng *et al.* rapportent également une augmentation de la constante de diffusion excitonique avec le nombre de feuillets, passant de $0.06 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $n = 1$ à $0.34 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $n = 5$. Ces valeurs sont bien supérieures au taux d'annihilation, conduisant les auteurs à conclure que le processus d'annihilation n'est pas limité par la diffusion. Il n'y a pas, à notre connaissance, de données équivalentes pour les composés basés sur le PEA avec $n > 1$. Cependant, les mesures sur les composés de $n = 1$ indiquent une constante de diffusion plus grande d'un ordre de grandeur dans $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ et $4\text{F}-(\text{PEA})\text{PbI}_4$ comparé à $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ [74]. Il est donc probable que la diffusion ne soit pas, ici non plus, le facteur limitant l'AEE.

Nous pouvons également comparer les valeurs rapportées ici avec les taux d'annihilation mesurés dans d'autres matériaux 2D, notamment les TMD. Cependant, comme expliqué dans le chapitre précé-

dent, les estimations varient de manière importante entre $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [145, 147–150]. Les taux d’annihilation que nous mesurons se trouvent donc plutôt dans la fourchette basse de ces valeurs.

Récemment, une étude a comparé le taux d’annihilation dans plus de 140 matériaux différents et établit que le taux d’annihilation exciton-exciton est inversement proportionnel au temps de vie de l’exciton [181]. Les auteurs expliquent cette observation par le fait que lors de l’AEE, un seul exciton doit retourner à l’état fondamental. Le taux d’annihilation est donc proportionnel au taux de recombinaison excitonique d’un exciton. Nos mesures sont relativement conformes à la variation rapportée : la tendance moyenne associée à un temps de vie de l’exciton de 10 ns, un taux d’annihilation de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. De même, le fait que nous observons un temps de vie plus long dans 4F-PEA est cohérent avec le taux d’annihilation plus faible mesuré. Notons tout de même que pour le composé $n = 3$ à base de PEA, nous observons un temps de vie effectif légèrement plus court, qui ne suit pas la tendance générale d’augmentation du temps de vie avec le nombre de feuillets. Nous relierons ce fait à la moindre qualité cristalline des échantillons obtenus pour ce composé et une densité de défauts plus élevée due à la méthode de synthèse qui était différente de celle employée pour les autres composés.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté de l’évolution de la dynamique de recombinaison dans les pérovskites 2D $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ lorsqu’on augmente le nombre de feuillets de 2 à 4. La principale conséquence de l’augmentation de la largeur du puits est la diminution des effets de confinement quantique et diélectrique et donc une réduction de l’énergie de liaison excitonique. Nous observons que cela se traduit par la présence d’une fraction de porteurs libres coexistant avec la population d’excitons. De plus, cette fraction augmente avec l’épaisseur du puits. La coexistence entre porteurs libres et excitons est compatible avec l’équilibre thermodynamique régi par l’équation de Saha. À faible densité d’excitation, nous observons un temps court sub-nanoseconde sur les composés $n = 2$ et $n = 3$, que nous associons à des recombinaisons non-radiatives avec des défauts. À forte densité d’excitation, la dynamique est dominée par le processus d’annihilation exciton-exciton. Les déclin sont ajustés de manière globale sur plusieurs fluences d’excitation. Le taux d’annihilation extrait de la modélisation diminue de $2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque n augmente de 2 à 4, pour les composés à base de PEA. Cette dimi-

nution peut s'interpréter par la diminution de l'effet de confinement, qui favorise les interactions à plusieurs corps et donc l'AEE.

Chapitre 5

Couplage exciton-phonon dans les pérovskites 2D $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$

Sommaire

5.1	Spectroscopie à température cryogénique	96
5.2	Mesures sous champ magnétique	98
5.3	Spectroscopie Raman	102
5.4	Conclusion	104

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion de collaborer avec Paulina Plochocka et son équipe au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de Toulouse afin de participer à des mesures de magnéto-optique sur des cristaux de pérovskites 2D synthétisés par Gaëlle Allard de notre équipe à LuMIn. Avec Joanna Urban et Mateusz Dyksik, nous avons effectué des mesures de transmission et de réflectivité à basse température (4 K) sous champ magnétique intense (jusqu'à 65 T). Nous avons ainsi pu compléter les résultats qu'avait obtenus Alessandro Surrente sur nos échantillons de pérovskites 2D. Nous avons également travaillé en collaboration avec Omer Yaffe et son équipe qui ont effectué des mesures de spectroscopie Raman sur nos échantillons de $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$. C'est dans ce cadre que vont être discutés les résultats présentés dans ce chapitre. Nous allons discuter de l'interaction exciton-phonon dans les pérovskites 2D et l'influence des phonons sur leurs propriétés optiques. Pour cela, nous allons nous intéresser aux spectres de transmission et de réflectivité à basse température dans $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour $n = 1, 2$ et 3 . Différentes transitions apparaissent à basse température et leur origine reste controversée. Nous allons voir que les mesures sous champ magnétique intense nous permettent de révéler l'influence du couplage exciton-phonon dans l'apparition de ces transitions. Le couplage est notamment caractérisé par une énergie relativement élevée de 40 meV. Nous allons ensuite étudier les mesures de spectroscopie Raman effectuées sur $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ à basse température et montrer que le mode de phonon pourrait être associé à un mode de torsion de la tête NH_3^+ du cation organique. Nous comparerons également les résultats avec ceux obtenus dans $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ pour voir l'effet du cation organique sur les modes de phonon et sur l'interaction exciton-phonon dans les pérovskites 2D.

5.1 Spectroscopie à température cryogénique

Les spectres d'absorption dans les PH 2D à basse température présentent le plus souvent une forme complexe avec plusieurs pics [82, 84, 182, 183], comme on peut le voir sur les Figures 5.1a-c. L'espacement entre les pics dépend du cation organique composant la couche organique, passant de ~ 14 meV pour des composés aliphatiques comme BA [84, 183] à ~ 40 meV pour PEA [82, 182, 184–186].

L'origine des différents pics apparaissant dans les spectres de transmission/réflexion de $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ fait débat dans la littérature : certains les ont attribué au couplage des excitons avec les modes de phonon de la couche pérovskite [182, 183, 187], ou de la couche organique [182,

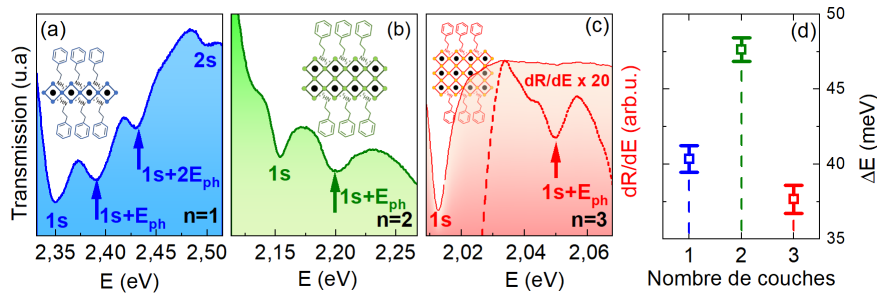


FIGURE 5.1 – Spectres de transmission des échantillons de **a)** $n = 1$ et **b)** $n = 2$ et **c)** dérivée du spectre de réflectivité de $n = 3$, tous mesurés à 4 K. Dans la figure **c)**, la courbe grossie $\times 20$ a été tracée autour de 2.05 eV pour mettre en évidence le minimum. Les flèches indiquent l'absorption attribuée aux répliques de phonons de la transition 1s de l'exciton. **d)** Séparation énergétique entre la transition 1s et la première réplique de phonon en fonction de n . Reproduit à partir de [191].

188], et d'autres les ont attribué à des niveaux excitoniques distincts, mais dont l'origine reste à déterminer [184–186, 189, 190].

Les figures 5.1a et 5.1b montrent les spectres de transmission des composés $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour $n = 1$ et $n = 2$ respectivement et la figure 5.1c la dérivée du spectre de réflectivité du composé $n = 3$. Les mesures en transmission ont pu être effectuées sur les échantillons de $n = 1$ et $n = 2$ car ils ont été synthétisés par AVCC (voir partie 2.1.1 du chapitre 2). Ils étaient donc suffisamment fins pour que l'on puisse détecter du signal en transmission. En revanche, l'échantillon de $n = 3$ n'a pas pu être synthétisé par AVCC mais seulement par refroidissement lent (voir partie 2.1.2 du chapitre 2). Dans ce cas, le cristal était trop épais pour que l'on puisse effectuer des mesures en transmission, nous avons donc effectué des mesures de réflectivité. Tous les spectres ont été mesurés à 4 K.

Pour chaque spectre, le minimum de plus basse énergie correspond à la transition du niveau 1s de l'exciton. Il se situe à 2.35 eV (529 nm) pour $n = 1$, 2.15 eV (578 nm) pour $n = 2$ et 2.01 eV (618 nm) pour $n = 3$. Dans le spectre de PEPI ($n = 1$), on peut observer 4 minima. Les trois premiers sont régulièrement espacés, de 40 meV environ. Pour les spectres des composés $n = 2$ et $n = 3$, on observe deux minima seulement. Ils sont séparés de 45 meV dans le spectre de $n = 2$ et de 38 meV dans celui de $n = 3$. La figure 5.1d montre la séparation énergétique entre les deux premiers minima en fonction de n .

Dans la section suivante, nous allons étudier l'évolution des spectres sous l'effet d'un champ magnétique intense et utiliser ces résultats pour déterminer l'origine des différents pics.

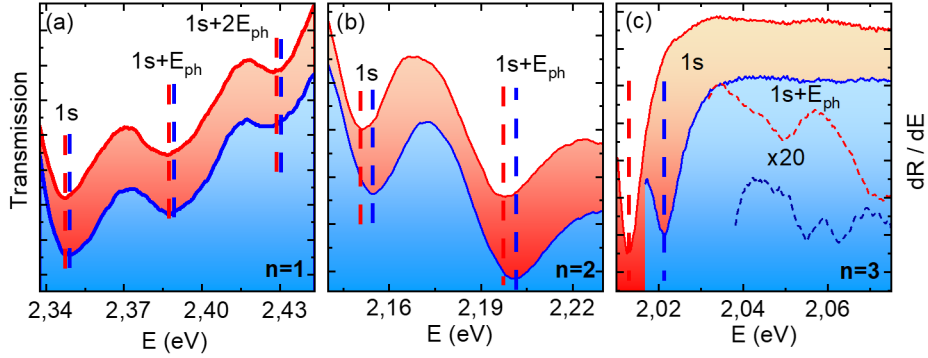


FIGURE 5.2 – Spectres de transmission des échantillons de **a)** $n = 1$ et **b)** $n = 2$ et **c)** dérivée du spectre de réflectivité de $n = 3$, tous mesurés à 4 K, à 0 T (rouge) et à 65 T (bleu). Les lignes pointillées dans la figure **c)** représentent les courbes $\times 20$. Reproduit à partir de [191].

5.2 Mesures sous champ magnétique

Nous allons maintenant nous intéresser aux mesures de magnéto-absorption et magnéto-réflexivité menées sur $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour $n = 1, 2$ et 3 à température cryogénique (~ 4 K) et jusqu'à des champs valant 65 T. La variation du champ magnétique jusqu'à de si grandes valeurs nous a permis d'observer un déplacement diamagnétique clair pour chaque composé. Les spectres de chaque composé, mesurés à 0 T (rouge) et 65 T (bleu), sont tracés sur les figures 5.2a-c. Les lignes verticales pointillées représentent les positions des minima. Pour tous les n , on peut observer un déplacement diamagnétique de l'état 1s vers les hautes énergies lorsque l'intensité du champ augmente. Ce déplacement diamagnétique est tracé en fonction du champ sur la figure 5.3a et on peut voir qu'il augmente avec n .

Bien que nous ayons mené nos expériences à des champs aussi intenses que 65 T, l'expression du déplacement diamagnétique dans la limite des champs faibles peut être utilisée car l'énergie de liaison de l'exciton est très grande. En effet, cette approximation est valable lorsque l'énergie cyclotron de l'exciton E_c est bien inférieure à son énergie de liaison. L'énergie cyclotron est donnée par :

$$E_c = \frac{\hbar e B}{\mu} \quad (5.1)$$

avec e la charge élémentaire, B le champ magnétique et μ la masse réduite de l'exciton. En prenant une masse réduite de $0.1m_e$ [49, 75, 167], on obtient une énergie cyclotron de 75 meV environ, ce qui est

effectivement inférieur aux énergies de liaisons rapportées dans la littérature pour $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ ($n = 1$) et $(\text{PEA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$) qui valent respectivement 220 meV et 170 meV [49, 76]. C'est également inférieur à l'énergie de liaison de l'exciton dans $(\text{PEA})_2(\text{MA})\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n = 3$) que nous avons estimé à 125 meV (voir 4.1). On peut donc se placer dans la limite des champs faibles.

De manière générale, dans la configuration de Faraday et dans la limite de champ faible, le déplacement de la transition excitonique s'exprime comme [192] :

$$\delta E = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B + C_0 B^2 \quad (5.2)$$

avec g le facteur de Landé et μ_B le magneton de Bohr. Le signe plus ou moins dans le terme linéaire dépend du moment angulaire total de l'état excitonique et à chaque état est associé une transition de polarisation circulaire différente (droite ou gauche). Notons que dans notre expérience, nous ne résolvons pas la polarisation circulaire et le déplacement diamagnétique que nous observons est un déplacement moyen des deux polarisations (droite et gauche). Pour tous les composés, le déplacement diamagnétique δE se modélise bien par une dépendance quadratique du champ :

$$\delta E = C_0 B^2 \quad (5.3)$$

avec C_0 le coefficient diamagnétique et B le champ magnétique. Les valeurs de C_0 correspondant aux courbes de la figure 5.3a sont 0.49 ± 0.01 , 0.77 ± 0.02 et $1.81 \pm 0.03 \mu\text{eV} \cdot \text{T}^{-2}$ pour $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$ respectivement. Les valeurs de C_0 obtenues ici sont reportées sur la figure 5.3b avec les valeurs reportées dans la littérature pour les PH 2D à base de BA.

Le coefficient diamagnétique peut s'exprimer comme [194] :

$$C_0 = \frac{e^2}{8\mu} \langle r^2 \rangle \quad (5.4)$$

avec μ la masse réduite et r la position de l'exciton. La quantité $\langle r^2 \rangle$ peut être approchée par le carré du rayon de Bohr de l'exciton. On comprend donc que l'augmentation du déplacement diamagnétique en fonction de n est dû à la réduction de l'énergie de liaison de l'exciton qui entraîne l'augmentation de son rayon de Bohr. C'est pour la même raison que les valeurs reportées ici pour $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ sont plus élevées que celles rapportées dans $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ [20]. Cela montre que le rayon de l'exciton est plus grand dans les composés à base de PEA que dans ceux à base de BA. Le rayon de Bohr plus

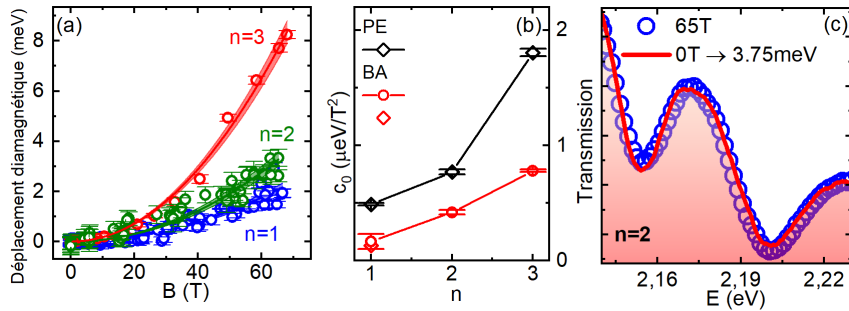


FIGURE 5.3 – **a)** Déplacement de la transition 1s en fonction du champ magnétique et modélisation par l'équation 5.3 en traits pleins. **b)** Coefficient diamagnétique obtenu dans notre étude sur $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ et coefficient diamagnétique trouvé dans la littérature pour $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ pour n allant de 1 à 3 [182, 193]. **c)** Superposition des spectres mesurés à 0 T et 65 T dans le composé $n = 2$ en déplaçant la courbe à 0 T de 3.75 meV. Reproduit à partir de [191].

grand et l'énergie de liaison plus faible dans les pérovskites à base de PEA s'explique par le confinement diélectrique moins prononcé que dans celles à base de BA.

On remarque que dans chaque spectre de la figure 5.2, le déplacement diamagnétique est le même pour tous les minima. C'est ce qui est représenté sur la figure 5.3c, où le spectre mesuré sur le composé $n = 2$ à 0 T a été déplacé sur l'axe des abscisses de sorte à être superposé avec le spectre mesuré à 65 T.

Discutons maintenant des différentes hypothèses qui pourraient expliquer nos résultats et qui ont été émises dans la littérature. À l'origine, les transitions observées dans PEPI à haute énergie et séparées de ~ 40 meV furent attribuées à des répliques de phonon liées au mouvement de torsion du groupe NH_3^+ dans PEA [182, 195, 196]. Cette hypothèse fut ensuite questionnée et les transitions furent attribuées à différents états excitoniques ou excitons-polarons [184, 185, 185]. En revanche, l'espacement régulier d'environ 40 meV que nous observons ici dans tous les composés laisse plutôt supposer que les transitions soient liées au PEA. Dans l'hypothèse de l'existence de plusieurs excitons-polarons, on s'attendrait à ce que la séparation entre les niveaux soit fortement impactée par le nombre de feuillet de la couche pérovskite en raison de la variation de l'énergie de liaison et de la masse réduite de l'exciton. En effet, les hypothèses qui ont été avancées pour expliquer la séparation des états excitoniques, à savoir le couplage spin-orbite, l'interaction d'échange et les effets à plusieurs corps, dépendent fortement des effets de confinement et donc

de l'épaisseur du puits. Par exemple, l'interaction d'échange est proportionnelle à $1/a_X^3$, avec a_X le rayon de Bohr de l'exciton [197]. De plus, deux états séparés par l'interaction d'échange se déplacent de manière opposée sous l'effet d'un champ magnétique, ce qui ne correspond pas à ce que nous observons ici.

Qui plus est, la structure fine de l'exciton dans les pérovskites 2D prédite par Tanaka *et al.* prévoit l'existence de 4 états excitoniques : 1 état brillant doublement dégénéré ($J_z = \pm 1$), de polarisation parallèle au puits, 1 état brillant ($J_z = 0$) de polarisation perpendiculaire au puits, et 1 état sombre (voir partie 1.2.5) [78]. Dans notre dispositif expérimental (excitation polarisée parallèlement aux puits), on ne devrait donc observé qu'une seule transition, éventuellement deux en supposant que la dégénérescence soit levée. Or, dans le spectre de PEPI, nous observons plus de 3 transitions.

L'hypothèse que nous avons donc choisie de retenir est que les transitions à haute énergie observées sur les spectres de la [figure 5.2](#) correspondent à des répliques de phonon du niveau 1s de l'exciton. En effet, l'énergie de la transition correspondant à une réplique de phonon dépend uniquement de l'énergie de l'exciton et de l'énergie du phonon impliqué. Or, la présence du champ magnétique affecte la valeur de l'énergie de l'exciton mais pas celle du phonon. Ainsi, en présence d'un champ magnétique, la transition liée à la réplique de phonon se déplacera de la même manière que celle de la transition de base, c'est-à-dire celle du niveau 1s de l'exciton.

Nous pouvons remarquer que pour PEPI ($n = 1$), le spectre d'absorption présente plus de minima que pour les composés $n = 2$ et $n = 3$. Comme nous l'avons dit, le minimum de plus basse énergie correspond à la transition 1s de l'exciton. Les deux minima suivants se déplacent comme la transition 1s sous l'effet du champ magnétique, ce sont des répliques de phonons : la première réplique implique le couplage avec 1 phonon et la deuxième avec 2 phonons. En revanche, le minimum à 2.5 eV et l'épaule à 2.6 eV environ (voir [figure 5.4a](#)) ont des déplacements plus importants sous l'effet du champ magnétique, comme on peut le voir sur la [figure 5.4b](#). Nous avons attribué le minimum situé à 2.5 eV à la transition 2s de l'exciton et l'épaule à 2.6 eV à la transition correspondant au gap électronique, en raison de l'énergie de liaison de l'exciton qui vaut environ 220 meV [49, 76].

La séparation régulière d'environ 40 meV que l'on observe entre la transition 1s et les répliques de phonons pour les composés $n = 1$, 2 et 3 (voir [figure 5.1d](#)) semble indiquer que les pics sont liés à la présence du PEA. En effet, on peut s'attendre à ce que l'énergie des modes de phonon liés à la partie organique ne change que faible-

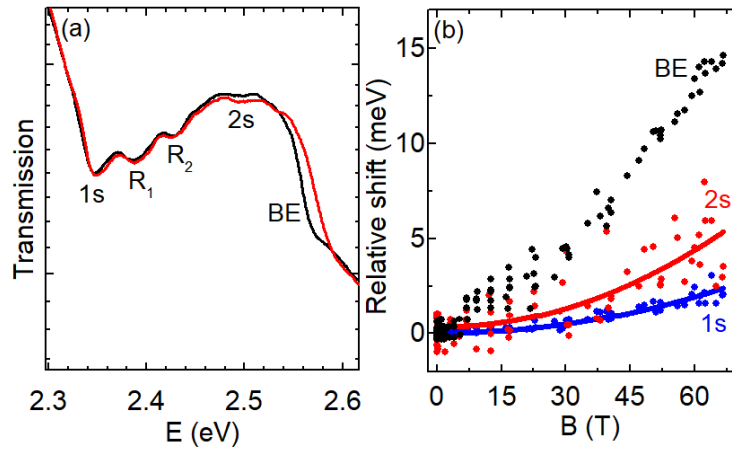


FIGURE 5.4 – **(a)** Spectre de transmission de PEPI mesuré à 0 T (noir) et à 65 T (rouge). **(b)** Déplacement relatif des signaux correspondant aux niveaux 1s et 2s de l’exciton et au gap électronique en fonction du champ magnétique. Les déplacements des transitions 1s et 2s ont été modélisés par des fonctions quadratiques représentées en traits pleins. Reproduit à partir de [191].

ment en fonction de n car la couche organique est la même dans tous les composés. Pour confirmer ces hypothèses, nous avons voulu vérifier que des phonons d’énergie de 40 meV environ existaient bien dans $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$. C’est pourquoi, dans la prochaine partie, nous allons discuter de mesures de spectroscopie Raman menées sur PEPI.

5.3 Spectroscopie Raman

Pour vérifier l’existence de modes de phonons autour de 40 meV dans les pérovskites 2D à base de PEA, Matan Menahem de l’équipe de Omer Yaffe a effectué des mesures de spectroscopie Raman sur PEPI. Pour comparer, il a également fait des mesures sur BAPI $((\text{BA})_2\text{PbI}_4)$. Les spectres sont reportés sur la [figure 5.5](#). Le spectre Raman de PEPI présente 6 pics fins et intenses, répartis en deux triplets et situés autour de 32 et 35 meV. Le spectre de BAPI quant à lui présente deux modes situés autour de 25 et 30 meV et dont la largeur est similaire à la largeur des triplets de PEA. La proximité de l’énergie et la largeur des modes dans PEA et BA peuvent laisser penser que ces modes proviennent du même déplacement d’atomes dans la structure. Des modes similaires autour de 30 meV ont été observés dans les pérovskites 3D $(\text{MA})\text{PbX}_3$ (avec $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) [196, 198]. Des modélisa-

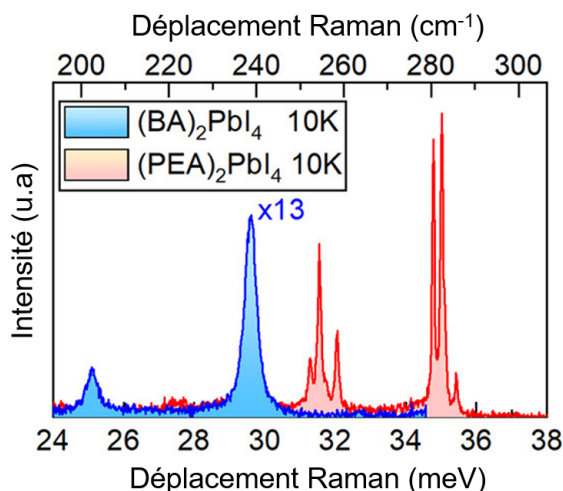


FIGURE 5.5 – Spectres Raman de PEPI (rouge) et BAPI (bleu) entre 24 et 38 meV mesurés à 10 K. Le spectre de BAPI a été multiplié par 13 pour que les spectres soient au même niveau d'intensité. Reproduit à partir de [191].

tions numériques effectuées sur ces PH 3D auraient montré que ces pics sont liés à un mouvement de torsion du cation NH_3^+ dans la cage de PbI_3 [182, 195, 196]. Cependant, le même pic fut observé dans CsPbBr_3 dans lequel le cation organique est absent. Cela signifierait alors que ce pic autour de 30 meV dans le spectre Raman résulte du mouvement, à la fois du cation A, et de la cage Pb-X adjacente.

Le fait que les phonons soient à plus haute énergie dans PEPI que dans BAPI pourrait résulter des liaisons π entre molécules de PEA, plus intenses que les faibles liaisons de Van der Waals dans le cas de BA. Cette différence de nature des liaisons entre molécules organiques dans les deux composés pourrait avoir une influence sur le mouvement du groupe ammonium [199, 200]. Le nombre de modes plus élevé dans PEPI est sans doute dû à sa plus faible symétrie cristalline. En effet, PEPI cristallise dans une structure non-centrosymétrique ($P\bar{1}$) alors que BAPI cristallise dans une structure plus symétrique ($Pbca$) [201, 202]. Cette symétrie plus faible dans PEPI entraîne une séparation en énergie des modes de phonon.

Les modes de phonons détectés en spectroscopie Raman sont très proches en énergie de la séparation des pics que nous avons observée dans la série de $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$. Nous pouvons donc supposer que les répliques de phonons observées dans les spectres sont issues de ces modes. Il peut toutefois paraître étonnant que l'exciton se couple avec un mode de phonon de la couche organique lorsqu'on sait que les charges sont fortement confinées dans la couche pérov-

kite. Mais le fait que l'extrémité du cation organique, c'est-à-dire le groupe NH_3^+ , pénètre légèrement dans la couche d'octaèdres pourrait rendre possible la superposition des fonctions d'onde de l'exciton et du phonon.

Il est à noter que, bien que ces modes soient présents dans le spectre Raman de BAPI, ils sont absents dans son spectre d'absorption ou de PL [183, 187]. Les couplages exciton-phonon sont donc différents dans PEPI et dans BAPI. Ainsi, la nature du cation organique possède une forte influence sur le mouvement vibrationnel de l'ammonium, notamment par le fait que la profondeur de pénétration du groupe ammonium dans la couche pérovskite dépend de la nature du cation. Or, on peut s'attendre à ce que le couplage exciton-phonon dépende de cette longueur de pénétration, qui est plus faible avec BA qu'avec PEA [203]. On peut donc supposer que la différence de couplage entre BA et PEA résulte de ce point. Cependant, on ne peut écarter l'hypothèse que la différence entre PEA et BA pourrait aussi venir d'une différence d'interaction avec l'halogène de la couche pérovskite, avec lequel le groupe ammonium est lié par liaison hydrogène.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact du couplage exciton-phonon sur les spectres d'absorption et de réflectivité dans $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, pour n allant de 1 à 3. Des mesures sous champ magnétique intense et de spectroscopie Raman menées à basses températures nous ont permis d'identifier des répliques de phonons dans chacun des composés. La régularité de l'espacement entre les pics pour tous les n ainsi que les résultats de spectroscopie Raman nous ont permis d'attribuer l'origine des phonons au mouvement de torsion du groupe ammonium de la molécule organique. Cette étude a permis de mieux comprendre l'interaction exciton-phonon dans $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ et l'influence du cation organique sur les propriétés optiques des pérovskites 2D.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés photo-physiques fondamentales des pérovskites hybrides 2D et en particulier de la famille de Ruddlesden-Popper. La partie principale de notre travail s'est concentrée sur l'étude de la dynamique de recombinaison dans cette famille de matériaux par des mesures de photoluminescence résolue en temps sur une large gamme de fluences à température ambiante. Cette approche n'avait encore jamais été appliquée à ces matériaux.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur l'analyse des déclin de photoluminescence des composés 2D monofeuillets. Pour ces derniers, l'émission est dominée par la recombinaison d'excitons en accord avec l'énergie de liaison excitonique très importante. Sur la base de nos observations et de modélisations des déclin de PL, nous mettons en évidence à basse fluence l'importance des recombinaisons via les pièges. Nous pouvons estimer des densités de pièges variant localement à la surface des cristaux de 10^{16} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} . À forte fluence, la dynamique de recombinaison est dominée par le processus d'annihilation exciton-exciton que nous mettons en évidence pour la première fois dans ces matériaux. Nous observons que le taux d'annihilation décroît inversement avec la densité initiale d'excitons. Le taux décroît de $0.08 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $0.005 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des densités d'excitons comprises entre 10^{10} cm^{-2} et 10^{12} cm^{-2} .

Dans un second temps, nous étudions l'évolution des processus de recombinaison lorsqu'on augmente le nombre de feuillets de pérovskites, c'est-à-dire la largeur du puits. Nous avons donc élargi nos observations aux pérovskites hybrides 2D formées de deux, trois et quatre feuillets inorganiques. Nous mettons en évidence la présence d'une fraction croissante de charges libres lorsqu'on augmente l'épaisseur des puits. Nous discutons de la possibilité d'un équilibre thermodynamique entre charges libres et excitons. Nous observons la présence d'une composante rapide, sub-nanoseconde, pour les composés bifeuillet et trifeuillet, qui peut être associée à la recombinaison avec les défauts. À forte fluence, nous observons que la dynamique est à nouveau dominée par l'annihilation exciton-exciton. Nous avons

ajusté de manière globale les déclin de PL et extrait les taux d'annihilation. Ces derniers diminuent de $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ lorsque le nombre de feuillets augmente de 2 à 4 pour les composés basés sur PEA. Cette diminution est liée à la diminution de l'effet de confinement qui favorise les interactions à plusieurs corps.

Par ailleurs, en plus de ce travail sur les mécanismes de recombinaison, nous avons participé à une étude portant sur l'influence du couplage exciton-phonon dans les pérovskites 2D dans le cadre d'une collaboration internationale. Des mesures de spectroscopie à température cryogénique, réalisées au LNCMI à Toulouse, mettent en évidence plusieurs transitions excitoniques. Le décalage diamagnétique sous champ magnétique intense montre que ces transitions peuvent être attribuées aux répliques de phonon de la transition 1s de l'exciton, avec une énergie de phonon relativement importante d'environ 40 meV. Des observations en spectroscopie Raman à basse température, faites à l'institut Weizmann des Sciences, soulignent l'existence de modes correspondant à cette énergie. Ces modes sont associés à la partie organique et particulièrement à la tête NH_3^+ .

Afin de poursuivre ce travail de thèse, et notamment d'aller plus loin dans la compréhension des déclin, il serait particulièrement intéressant de mesurer l'évolution des déclin de PL en fonction de la température. Cette dernière est un paramètre important pouvant influencer le piégeage/dépiégeage des charges, l'équilibre entre excitons et porteurs libres, le couplage avec un état excitonique sombre... Par ailleurs, nous avons réalisé ces mesures sur des cristaux très épais. Il serait intéressant de faire des mesures de déclin de PL sur des cristaux d'épaisseur contrôlée afin notamment de mieux distinguer des effets de surface et volume, ainsi que l'influence d'un éventuel couplage entre les puits. Des mesures supplémentaires en magnéto-optique sont nécessaires pour élucider l'influence éventuelle d'un exciton noir sur la dynamique.

Annexe A

Calcul de la densité d'excitons en fonction de la fluence

La densité moyenne d'excitons par puits n_x , exprimée en cm^{-2} , est donnée par :

$$n_x = (1 - R)(1 - 10^{-A}) \frac{P}{h\nu N f S} \quad (\text{A.1})$$

avec R la réflectance du cristal, A l'absorbance, P la puissance d'excitation du laser, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ la constante de Planck, ν la fréquence d'émission du laser, f la fréquence de répétition du laser, S la surface illuminée du cristal et N le nombre de puits excités.

Les paramètres ν et f sont connus et la puissance P peut être mesurée pendant l'expérience. Il faut donc déterminer les paramètres R , A , N et S pour remonter à la densité d'excitons par puits.

Des mesures d'ellipsométrie ont permis d'estimer l'indice de réfraction et d'en déduire une réflectance dans PEPI de 15% [166]. L'absorbance quant à elle peut être donnée par $10^{-A} = \exp(-\alpha l)$, avec α le coefficient d'absorption et l l'épaisseur du cristal traversée par le faisceau laser. En ne considérant que les excitons créés dans la longueur de pénétration $l_p = 1/\alpha$, on obtient $10^{-A} = e^{-1}$.

Concernant N , le nombre de puits excités correspond au rapport entre la longueur de pénétration l_p et la distance séparant 2 puits successifs Δz . Celle-ci est donnée par la somme des épaisseurs de la couche pérovskite et de la couche organique. L'épaisseur de la couche pérovskite vaut $0.63 \times n$ nm et celle de la couche organique environ 1 nm [204]. Pour PEPI ($n = 1$), $\Delta z = 1.63$ nm et le coefficient d'absorption à 405 nm vaut environ $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [76], ce qui correspond à une longueur de pénétration de 100 nm. Le nombre de puits excités dans PEPI vaut donc :

$$N = \frac{l_p}{\Delta z} \approx 61. \quad (\text{A.2})$$

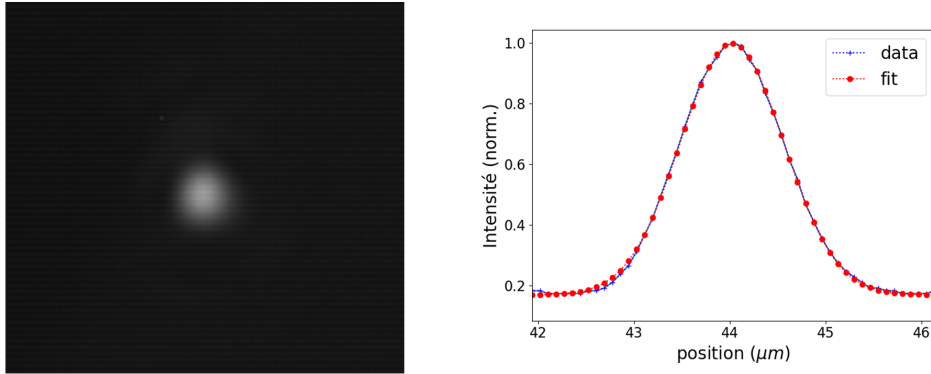


FIGURE A.1 – Image du faisceau laser (à gauche) et modélisation du signal par une fonction gaussienne (à droite).

Enfin, pour déterminer la surface S , il nous faut mesurer la taille du faisceau laser sur le cristal. Pour cela, nous avons mis en place un système d'imagerie afin d'imager la zone d'excitation. Nous avons ensuite utilisé un échantillon de GaMnAs sur lequel était déposé une grille d'or avec des repères micrométriques afin de calibrer la taille de notre image. Ainsi, nous avons pu déterminer le rayon de notre faisceau en ajustant l'intensité du signal par une gaussienne (voir [figure A.1](#)), en considérant le rayon comme étant la largeur à mi-hauteur. Nous avons trouvé un rayon de $0.58 \mu\text{m}$, ce qui correspond à une surface $S = 1.06 \mu\text{m}^2$.

Annexe B

Photo-stabilité des échantillons de pérovskites 2D

Dans le cadre de nos mesures de PL en fonction de la fluence, il était essentiel d'estimer la photo-stabilité des échantillons pour s'assurer de la fiabilité des résultats de mesure. En effet, la photo-dégradation des pérovskites hybrides est un phénomène connu [7, 205, 206]. Cela se manifeste notamment par une chute de l'intensité de PL, comme on peut le voir sur la [figure B.1a](#). On voit clairement la photo-dégradation du cristal sur la [figure B.1b](#) où on a tracé une carte de PL d'un échantillon de PEPI après l'avoir illuminé sur le même point pendant longtemps. De manière corrélée à la chute de l'intensité de PL, la photo-dégradation induit également une diminution globale du temps de vie, comme on peut le voir sur la [figure B.1c](#). Cette diminution se traduit principalement par l'augmentation du poids de la composante courte. Cette observation est cohérente avec notre interprétation d'attribuer la composante courte aux recombinaisons non-radiatives liées défauts. Nous pouvons supposer en effet que, sous illumination, nous créons des défauts, au niveau de la surface des cristaux en particuliers. L'apparition d'un temps court sous l'effet de la photodégradation a également été observée par Fang *et al.* [206].

Dans les composés de $n > 1$, Nous avons pu observer différents effets photo-induits. Dans un premier temps, sous irradiation, l'intensité de PL augmente, avant de diminuer à cause de la photo-dégradation (voir [figure B.1d](#)). Nous pouvons relier l'augmentation initiale à un effet de "self-healing", déjà observé dans les pérovskites hybrides [207]. Ce phénomène s'observait plus particulièrement dans les échantillons à base de 4F-PEA.

La vitesse à laquelle l'échantillon se dégrade dépend évidemment de la puissance d'excitation. C'est ce que nous avons représenté sur

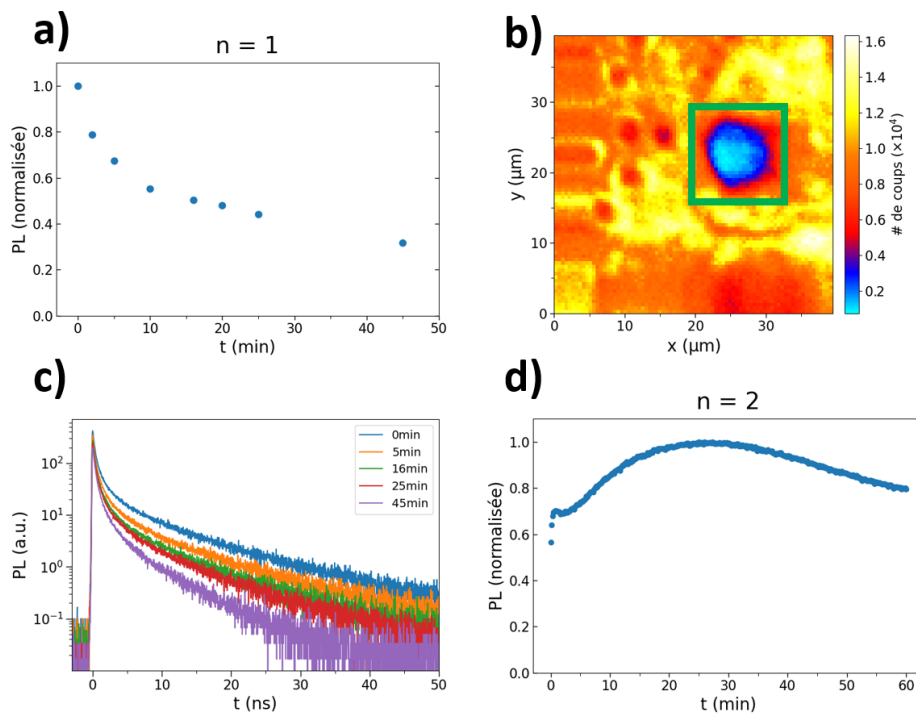


FIGURE B.1 – **a)** Intensité de PL mesurée sur PEPI à $3 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ en fonction du temps d'illumination. **b)** Carte de PL mesurée sur un échantillon de PEPI après l'avoir illuminé au même endroit (encadré en vert) pendant plusieurs minutes à forte puissance. **c)** Déclins de PL mesurés sur PEPI à différents temps d'illumination. On voit clairement le temps de vie diminuer à mesure que l'échantillon se dégrade. **d)** Intensité de PL mesurée sur $(4\text{F-PEA})_2\text{PbI}_4$ à $3 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ en différents points du cristal.

les figures B.2a et B.2b où nous avons tracé des déclins de PL mesurés à différents temps d'illumination sur un échantillon de $(\text{PEA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($n = 2$). Dans un cas, la mesure a été faite à une fluence d'excitation de $1.5 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (B.2a) et dans l'autre à $120 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (B.2b). On peut voir que la PL se dégrade beaucoup plus vite dans la mesure à $120 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ que dans celle à $1.5 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Il est à noter que, dans la majorité des cas, que la PL croisse ou décroisse, le temps de vie de la PL évoluait de la même manière : si la PL diminuait, le temps de vie diminuait et inversement.

Afin de limiter l'influence de la photo-dégradation sur nos mesures, nous avons limité le nombre de mesures prises sur un même point de l'échantillon ainsi que la durée d'acquisition de chaque mesure. Par exemple, à une fluence de $3 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ typiquement, la durée d'acquisition durait 1 minute environ. On peut voir sur la figure B.1a qu'à cette

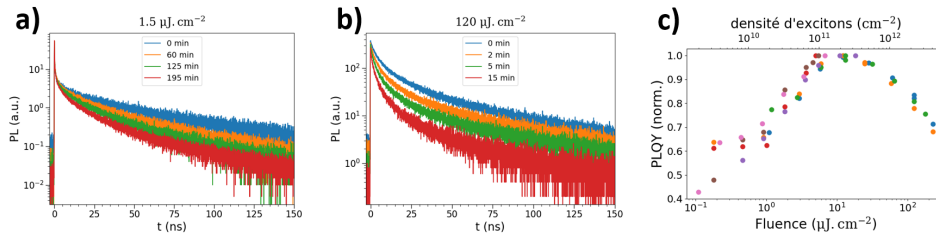


FIGURE B.2 – **a)** et **b)** : Déclins de PL mesurés sur $(4F-PEA)_2(MA)Pb_2I_7$ à une fluence d'excitation de **a)** $1.5 \mu J.cm^{-2}$ et **b)** $120 \mu J.cm^{-2}$. **c)** PLQY normalisée mesurée sur différents points d'un cristal de 4F-PEPI.

valeur de fluence, nous gardons plus de 80% du signal sur cette durée. De plus, pour vérifier que la zone du cristal étudiée ne s'était pas dégradée, nous notions le signal pour une puissance donnée avant le début des mesures et vérifions que le signal n'avait pas chuté après avoir effectué les mesures. Pour les composés de $n > 1$, nous illuminions l'échantillon jusqu'à ce que la PL se stabilise, puis nous prenions les mesures. Enfin, pour s'assurer de la reproductibilité des mesures, nous les avons effectuées en plusieurs points sur un même échantillon. C'est ce qu'on voit par exemple sur la [figure B.2c](#). On voit que les valeurs de la PLQY normalisée se superposent à peu près, ce qui justifie la fiabilité des mesures.

Bibliographie

- [1] Best Research-Cell Efficiency Chart, November 2021. URL <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] A. Al-Ashouri, E. Köhnen, B. Li, A. Magomedov, H. Hempel, P. Caprioglio, J. A. Márquez, A. B. Morales Vilches, E. Kaspavicius, J. A. Smith, N. Phung, D. Menzel, M. Grischek, L. Kegelmann, D. Skroblin, C. Gollwitzer, T. Malinauskas, M. Jošt, G. Matič, B. Rech, R. Schlatmann, M. Topič, L. Korte, A. Abate, B. Stannowski, D. Neher, M. Stolterfoht, T. Unold, V. Getautis, and S. Albrecht. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science*, 370(6522) :1300–1309, December 2020. URL <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.abd4016>.
- [3] V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21) :477–485, May 1926. URL <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- [4] F. Ledee. *Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière*. PhD thesis. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01960754/document>.
- [5] D. B. Mitzi. Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1) :1–12, 2001. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=b007070j>.
- [6] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan. Design, Structure, and Optical Properties of Organic-Inorganic Perovskites Containing an Oligothiophene Chromophore. *Inorganic Chemistry*, 38(26) :6246–6256, December 1999. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic991048k>.
- [7] S. Zhang, G. Lanty, J.-S. Lauret, E. Deleporte, P. Audebert, and L. Galmiche. Synthesis and optical properties of novel

- organic–inorganic hybrid nanolayer structure semiconductors. *Acta Materialia*, 57(11) :3301–3309, June 2009. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645409001967>.
- [8] L. Mao, C. C. Stoumpos, and M. G. Kanatzidis. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites : Principles and Promises. *Journal of the American Chemical Society*, 141(3) :1171–1190, January 2019. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.8b10851>.
- [9] J.-C. Blancon, J. Even, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, and A. D. Mohite. Semiconductor physics of organic–inorganic 2D halide perovskites. *Nature Nanotechnology*, 15(12) :969–985, December 2020. URL <http://www.nature.com/articles/s41565-020-00811-1>.
- [10] X. Li, J. M. Hoffman, and M. G. Kanatzidis. The 2D Halide Perovskite Rulebook : How the Spacer Influences Everything from the Structure to Optoelectronic Device Efficiency. *Chemical Reviews*, 121(4) :2230–2291, February 2021. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.0c01006>.
- [11] C. M. M. Soe, G. P. Nagabhushana, R. Shivaramaiah, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, F. Melkonyan, D. H. Cao, B. Traoré, L. Pedesseau, M. Kepenekian, C. Katan, J. Even, T. J. Marks, A. Navrotsky, A. D. Mohite, C. C. Stoumpos, and M. G. Kanatzidis. Structural and thermodynamic limits of layer thickness in 2D halide perovskites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(1) :58–66, January 2019. URL <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1811006115>.
- [12] K. Jemli. *Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage*. PhD thesis. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01291443/document>.
- [13] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, and A. Nakao. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Physical Review B*, 67(15) :155405, April 2003. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.155405>.
- [14] Y. Yang, M. Yang, Z. Li, R. Crisp, K. Zhu, and M. C. Beard. Comparison of Recombination Dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Films : Influence of Exciton Binding Energy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*,

- 6(23) :4688–4692, December 2015. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.5b02290>.
- [15] P. Guo, W. Huang, C. C. Stoumpos, L. Mao, J. Gong, L. Zeng, B. T. Diroll, Y. Xia, X. Ma, D. J. Gosztola, T. Xu, J. B. Ketterson, M. J. Bedzyk, A. Facchetti, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis, and R. D. Schaller. Hyperbolic Dispersion Arising from Anisotropic Excitons in Two-Dimensional Perovskites. *Physical Review Letters*, 121(12) :127401, September 2018. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.127401>.
- [16] L. Pedesseau, D. Saponi, B. Traore, R. Robles, H.-H. Fang, M. A. Loi, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, A. Neukirch, S. Tretiak, A. D. Mohite, C. Katan, J. Even, and M. Kepenekian. Advances and Promises of Layered Halide Hybrid Perovskite Semiconductors. *ACS Nano*, 10(11) :9776–9786, November 2016. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b05944>.
- [17] C. Katan, N. Mercier, and J. Even. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors. *Chem. Rev.*, page 53, 2019.
- [18] J. Even, L. Pedesseau, M.-A. Dupertuis, J.-M. Jancu, and C. Katan. Electronic model for self-assembled hybrid organic/perovskite semiconductors : Reverse band edge electronic states ordering and spin-orbit coupling. *Physical Review B*, 86(20) :205301, November 2012. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.205301>.
- [19] K. Tanaka, F. Sano, T. Takahashi, T. Kondo, R. Ito, and K. Ema. Two-dimensional Wannier excitons in a layered-perovskite-type crystal (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄. *Solid State Communications*, 122(5) :249–252, May 2002. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109802001266>.
- [20] J.-C. Blancon, A. V. Stier, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, B. Traoré, L. Pedesseau, M. Kepenekian, F. Katsutani, G. T. Noe, J. Kono, S. Tretiak, S. A. Crooker, C. Katan, M. G. Kanatzidis, J. J. Crochet, J. Even, and A. D. Mohite. Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells. *Nature Communications*, 9(1) :2254, December 2018. URL <http://www.nature.com/articles/s41467-018-04659-x>.
- [21] J.-C. Blancon, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, C. M. M. Soe, K. Appavoo, M. Y.

- Sfeir, S. Tretiak, P. M. Ajayan, M. G. Kanatzidis, J. Even, J. J. Crochet, and A. D. Mohite. Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites. *Science*, 355(6331) :1288–1292, March 2017. URL <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aal4211>.
- [22] Y. Gao, E. Shi, S. Deng, S. B. Shiring, J. M. Snaider, C. Liang, B. Yuan, R. Song, S. M. Janke, A. Liebman-Peláez, P. Yoo, M. Zeller, B. W. Boudouris, P. Liao, C. Zhu, V. Blum, Y. Yu, B. M. Savoie, L. Huang, and L. Dou. Molecular engineering of organic–inorganic hybrid perovskites quantum wells. *Nature Chemistry*, 11(12) :1151–1157, December 2019. URL <http://www.nature.com/articles/s41557-019-0354-2>.
- [23] F. Lédée, P. Audebert, G. Trippé-Allard, L. Galmiche, D. Garrot, J. Marrot, J.-S. Lauret, E. Deleporte, C. Katan, J. Even, and C. Quarti. Tetrazine molecules as an efficient electronic diversion channel in 2D organic–inorganic perovskites. *Materials Horizons*, 8(5) :1547–1560, 2021. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=DOMH01904F>.
- [24] M. A. Mahmud, T. Duong, J. Peng, Y. Wu, H. Shen, D. Walter, H. T. Nguyen, N. Mozaffari, G. D. Tabi, K. R. Catchpole, K. J. Weber, and T. P. White. Origin of Efficiency and Stability Enhancement in High-Performing Mixed Dimensional 2D-3D Perovskite Solar Cells : A Review. *Advanced Functional Materials*, page 2009164, March 2021. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202009164>.
- [25] H. L. Wells. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 3(1) :195–210, January 1893. URL <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030124>.
- [26] D. Weber. CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perovskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33, December 1978. doi : 10.1515/znb-1978-1214.
- [27] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. page 2.
- [28] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z. Wang, J. Xue, and Y. Yang. A Review of Perovskites Solar Cell Stability. *Advanced Function-*

- nal Materials*, 29(47) :1808843, November 2019. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201808843>.
- [29] S. Shao and M. A. Loi. Advances and Prospective in Metal Halide Ruddlesen–Popper Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 11(11) :2003907, March 2021. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202003907>.
- [30] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, and H. I. Karunadasa. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(42) :11232–11235, October 2014. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201406466>.
- [31] H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, R. Asadpour, B. Harutyunyan, A. J. Neukirch, R. Verduzco, J. J. Crochet, S. Tretiak, L. Pedesseau, J. Even, M. A. Alam, G. Gupta, J. Lou, P. M. Ajayan, M. J. Bedzyk, M. G. Kanatzidis, and A. D. Mohite. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells. *Nature*, 536(7616) :312–316, August 2016. URL <http://www.nature.com/articles/nature18306>.
- [32] C. M. M. Soe, W. Nie, C. C. Stoumpos, H. Tsai, J.-C. Blancon, F. Liu, J. Even, T. J. Marks, A. D. Mohite, and M. G. Kanatzidis. Understanding Film Formation Morphology and Orientation in High Member 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for High-Efficiency Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 8(1) :1700979, January 2018. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201700979>.
- [33] S. Shao, M. Abdu-Aguye, T. S. Sherkar, H.-H. Fang, S. Adjo-katse, G. t. Brink, B. J. Kooi, L. J. A. Koster, and M. A. Loi. The Effect of the Microstructure on Trap-Assisted Recombination and Light Soaking Phenomenon in Hybrid Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 26(44) :8094–8102, November 2016. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201602519>.
- [34] C. Ma. A simple method for phase control in two-dimensional perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, page 6, 2018.
- [35] R. Yang, R. Li, Y. Cao, Y. Wei, Y. Miao, W. L. Tan, X. Jiao, H. Chen, L. Zhang, Q. Chen, H. Zhang, W. Zou, Y. Wang, M. Yang, C. Yi, N. Wang, F. Gao, C. R. McNeill, T. Qin, J. Wang,

- and W. Huang. Oriented Quasi-2D Perovskites for High Performance Optoelectronic Devices. *Advanced Materials*, 30(51) : 1804771, December 2018. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201804771>.
- [36] M. Jeong, I. W. Choi, E. M. Go, Y. Cho, M. Kim, B. Lee, S. Jeong, Y. Jo, H. W. Choi, J. Lee, J.-H. Bae, S. K. Kwak, D. S. Kim, and C. Yang. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. *Science*, 369(6511) :1615, September 2020. URL <http://science.sciencemag.org/content/369/6511/1615.abstract>.
- [37] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, and M. K. Nazeeruddin. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nature Communications*, 8(1) :15684, August 2017. URL <http://www.nature.com/articles/ncomms15684>.
- [38] Z. Wang, Q. Lin, F. P. Chmiel, N. Sakai, L. M. Herz, and H. J. Snaith. Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites. *Nature Energy*, 2(9) :17135, August 2017. URL <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.135>.
- [39] Y. Liu, S. Akin, L. Pan, R. Uchida, N. Arora, J. V. Milić, A. Hinderhofer, F. Schreiber, A. R. Uhl, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. I. Dar, and M. Grätzel. Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%. *Science Advances*, 5(6) :eaaw2543, June 2019. URL <https://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.aaw2543>.
- [40] M.-H. Li, H.-H. Yeh, Y.-H. Chiang, U.-S. Jeng, C.-J. Su, H.-W. Shiu, Y.-J. Hsu, N. Kosugi, T. Ohgashi, Y.-A. Chen, P.-S. Shen, P. Chen, and T.-F. Guo. Highly Efficient 2D/3D Hybrid Perovskite Solar Cells via Low-Pressure Vapor-Assisted Solution Process. *Advanced Materials*, 30(30) :1801401, July 2018. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201801401>.
- [41] C. Ortiz-Cervantes, P. Carmona-Monroy, and D. Solis-Ibarra. Two-Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells : 2D or not 2D? *ChemSusChem*, 12(8) :1560–1575, April 2019. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201802992>.

- [42] J.-W. Lee, Z. Dai, T.-H. Han, C. Choi, S.-Y. Chang, S.-J. Lee, N. De Marco, H. Zhao, P. Sun, Y. Huang, and Y. Yang. 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells. *Nature Communications*, 9(1) :3021, December 2018. URL <http://www.nature.com/articles/s41467-018-05454-4>.
- [43] T. Zhang, M. I. Dar, G. Li, F. Xu, N. Guo, M. Grätzel, and Y. Zhao. Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic α -CsPbI₃ perovskite phase for high-efficiency solar cells. *Science Advances*, 3(9) :e1700841, September 2017. URL <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.1700841>.
- [44] X. Zheng, Y. Hou, C. Bao, J. Yin, F. Yuan, Z. Huang, K. Song, J. Liu, J. Troughton, N. Gasparini, C. Zhou, Y. Lin, D.-J. Xue, B. Chen, A. K. Johnston, N. Wei, M. N. Hedhili, M. Wei, A. Y. Alsalloum, P. Maity, B. Turedi, C. Yang, D. Baran, T. D. Anthopoulos, Y. Han, Z.-H. Lu, O. F. Mohammed, F. Gao, E. H. Sargent, and O. M. Bakr. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells. *Nature Energy*, 5(2) :131–140, February 2020. URL <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0538-4>.
- [45] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, and J. You. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nature Photonics*, 13(7) :460–466, July 2019. URL <http://www.nature.com/articles/s41566-019-0398-2>.
- [46] M.-G. La-Placa, L. Gil-Escrig, D. Guo, F. Palazon, T. J. Savenije, M. Sessolo, and H. J. Bolink. Vacuum-Deposited 2D/3D Perovskite Heterojunctions. *ACS Energy Letters*, 4(12) :2893–2901, December 2019. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.9b02224>.
- [47] M. Chen, P. Li, C. Liang, H. Gu, W. Tong, S. Cheng, W. Li, G. Zhao, and G. Shao. Enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells by 2D perovskite vapor-assisted interface optimization. *Journal of Energy Chemistry*, 45 :103–109, June 2020. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2095495619308514>.
- [48] M. Yuan, L. N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E. M. Beauregard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D. H. Kim, and E. H. Sargent. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nature Nanotechnology*,

- 11(10) :872–877, October 2016. URL <http://www.nature.com/articles/mnano.2016.110>.
- [49] X. Hong, T. Ishihara, and A. V. Nurmikko. Dielectric confinement effect on excitons in Pbl₄-based layered semiconductors. *Physical Review B*, 45(12) :6961–6964, March 1992. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.6961>.
- [50] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄(NH₃)₂Pbl₄). *Applied Physics Letters*, 65(6) :676–678, August 1994. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.112265>.
- [51] B. Zhao, S. Bai, V. Kim, R. Lamboll, R. Shivanna, F. Auras, J. M. Richter, L. Yang, L. Dai, M. Alsari, X.-J. She, L. Liang, J. Zhang, S. Lilliu, P. Gao, H. J. Snaith, J. Wang, N. C. Greenham, R. H. Friend, and D. Di. High-efficiency perovskite–polymer bulk heterostructure light-emitting diodes. *Nature Photonics*, 12(12) :783–789, December 2018. URL <http://www.nature.com/articles/s41566-018-0283-4>.
- [52] P. Bouteyre. *Lasers à pérovskites hybrides halogénées en microcavité*. PhD thesis. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02460292/document>.
- [53] G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nature Materials*, 13(5) :476–480, May 2014. URL <http://www.nature.com/articles/nmat3911>.
- [54] F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L. E. Klintberg, D.-D. Jarausch, R. Higler, S. Hüttner, T. Leijtens, S. D. Stranks, H. J. Snaith, M. Atatüre, R. T. Phillips, and R. H. Friend. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(8) :1421–1426, April 2014. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz5005285>.
- [55] P. Bouteyre, H. Son Nguyen, J.-S. Lauret, G. Trippé-Allard, G. Delport, F. Lédée, H. Diab, A. Belarouci, C. Seassal, D. Garrot, F. Bretenaker, and E. Deleporte. Directing random lasing emission using cavity exciton-polaritons. *Optics Ex-*

- press*, 28(26) :39739, December 2020. URL <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-28-26-39739>.
- [56] Q. Zhang, S. T. Ha, X. Liu, T. C. Sum, and Q. Xiong. Room-Temperature Near-Infrared High-Q Perovskite Whispering-Gallery Planar Nanolasers. *Nano Letters*, 14(10) :5995–6001, October 2014. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl503057g>.
- [57] T. S. Kao, Y.-H. Chou, C.-H. Chou, F.-C. Chen, and T.-C. Lu. Lasing behaviors upon phase transition in solution-processed perovskite thin films. *Applied Physics Letters*, 105(23) :231108, December 2014. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4903877>.
- [58] Y. Fu, H. Zhu, C. C. Stoumpos, Q. Ding, J. Wang, M. G. Kanatzidis, X. Zhu, and S. Jin. Broad Wavelength Tunable Robust Lasing from Single-Crystal Nanowires of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, I). *ACS Nano*, 10(8) :7963–7972, August 2016. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b03916>.
- [59] K. Wang, S. Wang, S. Xiao, and Q. Song. Recent Advances in Perovskite Micro- and Nanolasers. *Advanced Optical Materials*, 6(18) :1800278, September 2018. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adom.201800278>.
- [60] M. Stylianakis, T. Maksudov, A. Panagiotopoulos, G. Kakavelakis, and K. Petridis. Inorganic and Hybrid Perovskite Based Laser Devices : A Review. *Materials*, 12(6) :859, March 2019. URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/6/859>.
- [61] H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, M. V. Gustafsson, M. T. Trinh, S. Jin, and X.-Y. Zhu. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors. *Nature Materials*, 14(6) :636–642, June 2015. URL <http://www.nature.com/articles/nmat4271>.
- [62] B. R. Sutherland, S. Hoogland, M. M. Adachi, P. Kanjanaboos, C. T. O. Wong, J. J. McDowell, J. Xu, O. Voznyy, Z. Ning, A. J. Houtepen, and E. H. Sargent. Perovskite Thin Films via Atomic Layer Deposition. *Advanced Materials*, 27(1) :53–58, January 2015. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201403965>.

- [63] T. Kondo, T. Azuma, T. Yuasa, and R. Ito. Biexciton lasing in the layered perovskite-type material $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$. *Solid State Communications*, 105(4) :253–255, January 1998. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109897100850>.
- [64] C. M. Raghavan, T.-P. Chen, S.-S. Li, W.-L. Chen, C.-Y. Lo, Y.-M. Liao, G. Haider, C.-C. Lin, C.-C. Chen, R. Sankar, Y.-M. Chang, F.-C. Chou, and C.-W. Chen. Low-Threshold Lasing from 2D Homologous Organic–Inorganic Hybrid Ruddlesden–Popper Perovskite Single Crystals. *Nano Letters*, 18(5) : 3221–3228, May 2018. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.8b00990>.
- [65] C. Qin, A. S. D. Sandanayaka, C. Zhao, T. Matsushima, D. Zhang, T. Fujihara, and C. Adachi. Stable room-temperature continuous-wave lasing in quasi-2D perovskite films. *Nature*, 585(7823) :53–57, September 2020. URL <http://www.nature.com/articles/s41586-020-2621-1>.
- [66] H. Zhang, Y. Hu, W. Wen, B. Du, L. Wu, Y. Chen, S. Feng, C. Zou, J. Shang, H. J. Fan, and T. Yu. Room-temperature continuous-wave vertical-cavity surface-emitting lasers based on 2D layered organic–inorganic hybrid perovskites. *APL Materials*, 9(7) : 071106, July 2021. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0052458>.
- [67] M. Fox. Optical Properties of Solids. *American Journal of Physics*, 70(12) :1269–1270, December 2002. URL <https://doi.org/10.1119/1.1691372>.
- [68] R. J. Elliott. Intensity of Optical Absorption by Excitons. *Physical Review*, 108(6) :1384–1389, December 1957. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1384>.
- [69] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-00710-1>.
- [70] X.-F. He. Excitons in anisotropic solids : The model of fractional-dimensional space. *Physical Review B*, 43(3) :2063–2069, January 1991. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.2063>.

- [71] C. F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-28362-8>.
- [72] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, T. Umebayashi, K. Asai, and K. Ema. Image charge effect on two-dimensional excitons in an inorganic-organic quantum-well crystal. *Physical Review B*, 71(4) :045312, January 2005. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.045312>.
- [73] G. Lanty, K. Jemli, Y. Wei, J. Leymarie, J. Even, J.-S. Lauret, and E. Deleporte. Room-Temperature Optical Tunability and Inhomogeneous Broadening in 2D-Layered Organic-Inorganic Perovskite Pseudobinary Alloys. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(22) :3958–3963, November 2014. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz502086e>.
- [74] M. Seitz, A. J. Magdaleno, N. Alcázar-Cano, M. Meléndez, T. J. Lubbers, S. W. Walraven, S. Pakdel, E. Prada, R. Delgado-Buscalioni, and F. Prins. Exciton diffusion in two-dimensional metal-halide perovskites. *Nature Communications*, 11(1) :2035, December 2020. URL <http://www.nature.com/articles/s41467-020-15882-w>.
- [75] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 11(7) :582–587, July 2015. URL <http://www.nature.com/articles/nphys3357>.
- [76] S. Zhang, P. Audebert, Y. Wei, A. Al Choueiry, G. Lanty, A. Bréhier, L. Galmiche, G. Clavier, C. Boissière, J.-S. Lauret, and E. Deleporte. Preparations and Characterizations of Luminescent Two Dimensional Organic-inorganic Perovskite Semiconductors. *Materials*, 3(5) :3385–3406, May 2010. URL <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/5/3385>.
- [77] T. Ishihara, X. Hong, J. Ding, and A. Nurmikko. Dielectric confinement effect for exciton and biexciton states in PbI₄-based two-dimensional semiconductor structures. *Surface Science*, 267(1) :323–326, January 1992. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602892911474>.

- [78] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, K. Umeda, K. Ema, T. Umebayashi, K. Asai, K. Uchida, and N. Miura. Electronic and Excitonic Structures of Inorganic–Organic Perovskite-Type Quantum-Well Crystal ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PbBr}_4$). *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(8) :5923–5932, August 2005. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.44.5923>.
- [79] X. Wu, M. T. Trinh, D. Niesner, H. Zhu, Z. Norman, J. S. Owen, O. Yaffe, B. J. Kudisch, and X.-Y. Zhu. Trap States in Lead Iodide Perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 137(5) : 2089–2096, February 2015. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja512833n>.
- [80] E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw, and H. I. Karunadasa. Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 136(38) :13154–13157, September 2014. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja507086b>.
- [81] M. D. Smith, A. Jaffe, E. R. Dohner, A. M. Lindenberg, and H. I. Karunadasa. Structural origins of broadband emission from layered Pb–Br hybrid perovskites. *Chemical Science*, 8(6) :4497–4504, 2017. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7SC01590A>.
- [82] K. Gauthron, J.-S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. A. Choueiry, S. J. Zhang, L. Largeau, O. Mauguin, J. Bloch, and E. Deleporte. Optical spectroscopy of two-dimensional layered ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3$)₂PbI₄ perovskite. *OPTICS EXPRESS*, 18(6) :5912, March 2010. URL <https://www.osapublishing.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-18-6-5912&id=196526>.
- [83] J. Lee, E. S. Koteles, and M. O. Vassell. Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K. *Physical Review B*, 33(8) :5512–5516, April 1986. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.5512>.
- [84] T. Kataoka, T. Kondo, R. Ito, S. Sasaki, K. Uchida, and N. Miura. Magneto-optical study on excitonic spectra in ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3$)₂PbI₄. *Physical Review B*, 47(4) :2010–2018, January 1993. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.2010>.
- [85] K. Ema, K. Umeda, M. Toda, C. Yajima, Y. Arai, H. Kunugita, D. Wolverson, and J. J. Davies. Huge exchange energy and fine structure of excitons in an organic-inorganic quantum well

- material. *Physical Review B*, 73(24) :241310, June 2006. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.241310>.
- [86] M. A. Becker, R. Vaxenburg, G. Nedelcu, P. C. Serce, A. Sha-baev, M. J. Mehl, J. G. Michopoulos, S. G. Lambrakos, N. Bern-stein, J. L. Lyons, T. Stöferle, R. F. Mahrt, M. V. Kovalenko, D. J. Norris, G. Rainò, and A. L. Efros. Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites. *Nature*, 553(7687) :189–193, January 2018. URL <http://www.nature.com/articles/nature25147>.
- [87] Z. Gan, X. Wen, C. Zhou, W. Chen, F. Zheng, S. Yang, J. A. Davis, P. C. Tapping, T. W. Kee, H. Zhang, and B. Jia. Transient Energy Reservoir in 2D Perovskites. *Advanced Optical Materials*, 7(22) :1900971, November 2019. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.201900971>.
- [88] P. Tamarat, M. I. Bodnarchuk, J.-B. Trebbia, R. Erni, M. V. Ko-valenko, J. Even, and B. Lounis. The ground exciton state of formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals is a singlet dark state. *Nature Materials*, 18(7) :717–724, July 2019. URL <http://www.nature.com/articles/s41563-019-0364-x>.
- [89] H.-H. Fang, J. Yang, S. Adjokatse, E. Tekelenburg, M. E. Kam-minga, H. Duim, J. Ye, G. R. Blake, J. Even, and M. A. Loi. Band-Edge Exciton Fine Structure and Exciton Recombination Dynamics in Single Crystals of Layered Hybrid Perovskites. *Adv. Funct. Mater.*, page 9, 2020.
- [90] J. C. Kim, D. R. Wake, and J. P. Wolfe. Thermodynamics of biexcitons in a GaAs quantum well. *Physical Review B*, 50(20) : 15099–15107, November 1994. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.15099>.
- [91] R. Spiegel, G. Bacher, A. Forchel, B. Jobst, D. Hommel, and G. Landwehr. Polarization-dependent formation of biexcitons in (Zn,Cd)Se/ZnSe quantum wells. *Physical Review B*, 55(15) : 9866–9871, April 1997. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.9866>.
- [92] Y. Kato, D. Ichii, K. Ohashi, H. Kunugita, K. Ema, K. Tanaka, T. Takahashi, and T. Kondo. Extremely large binding energy of biexcitons in an organic–inorganic quantum-well material

- (C₄H₉NH₃)₂PbBr₄. *Solid State Communications*, 128(1) :15–18, October 2003. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109803006264>.
- [93] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*, 87(5) :835–842, September 1952. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.87.835>.
- [94] R. N. Hall. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review*, 87(2) :387–387, July 1952. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.87.387>.
- [95] F. Staub, H. Hempel, J.-C. Hebig, J. Mock, U. W. Paetzold, U. Rau, T. Unold, and T. Kirchartz. Beyond Bulk Lifetimes : Insights into Lead Halide Perovskite Films from Time-Resolved Photoluminescence. *Physical Review Applied*, 6(4) :044017, October 2016. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.6.044017>.
- [96] T. Kirchartz, J. A. Márquez, M. Stolterfoht, and T. Unold. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 10(26) :1904134, July 2020. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201904134>.
- [97] D. W. deQuilettes, K. Frohna, D. Emin, T. Kirchartz, V. Bulovic, D. S. Ginger, and S. D. Stranks. Charge-Carrier Recombination in Halide Perovskites : Focus Review. *Chemical Reviews*, 119(20) :11007–11019, October 2019. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.9b00169>.
- [98] J. M. Richter, M. Abdi-Jalebi, A. Sadhanala, M. Tabachnyk, J. P. Rivett, L. M. Pazos-Outón, K. C. Gödel, M. Price, F. Deschler, and R. H. Friend. Enhancing photoluminescence yields in lead halide perovskites by photon recycling and light out-coupling. *Nature Communications*, 7(1) :13941, December 2016. URL <http://www.nature.com/articles/ncomms13941>.
- [99] S. D. Stranks. Nonradiative Losses in Metal Halide Perovskites. *ACS Energy Letters*, 2(7) :1515–1525, July 2017. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.7b00239>.
- [100] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in

- Organolead Trihalide Perovskites. *Advanced Materials*, 26(10) : 1584–1589, March 2014. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201305172>.
- [101] R. E. Brandt, V. Stevanović, D. S. Ginley, and T. Buonassisi. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes : beyond hybrid lead halide perovskites. *MRS Communications*, 5(2) :265–275, 2015. URL <https://www.cambridge.org/core/article/identifying-defecttolerant-semiconductors-with-high-minoritycarrier-lifetime> 602E81969F657F9F9D8CE0CB69AB6693.
- [102] T. W. Crothers, R. L. Milot, J. B. Patel, E. S. Parrott, J. Schlipf, P. Müller-Buschbaum, M. B. Johnston, and L. M. Herz. Photon Reabsorption Masks Intrinsic Bimolecular Charge-Carrier Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite. *Nano Letters*, 17(9) :5782–5789, September 2017. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.7b02834>.
- [103] R. Brenes, D. Guo, A. Osherov, N. K. Noel, C. Eames, E. M. Hutter, S. K. Pathak, F. Niroui, R. H. Friend, M. S. Islam, H. J. Snaith, V. Bulović, T. J. Savenije, and S. D. Stranks. Metal Halide Perovskite Polycrystalline Films Exhibiting Properties of Single Crystals. *Joule*, 1(1) :155–167, September 2017. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435117300314>.
- [104] G. Lush. B-coefficient in n-type GaAs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8) :1225–1229, August 2009. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024809000257>.
- [105] R. K. Ahrenkiel, B. M. Keyes, G. B. Lush, M. R. Melloch, M. S. Lundstrom, and H. F. MacMillan. Minority-carrier lifetime and photon recycling in n-GaAs. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10(4) :990–995, July 1992. URL <https://doi.org/10.1116/1.577892>.
- [106] R. J. Nelson and R. G. Sobers. Minority-carrier lifetimes and internal quantum efficiency of surface-free GaAs. *Journal of Applied Physics*, 49(12) :6103–6108, December 1978. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.324530>.
- [107] M. Bonn, K. Miyata, E. Hendry, and X.-Y. Zhu. Role of Dielectric Drag in Polaron Mobility in Lead Halide Perovskites. *ACS Energy Letters*, 2(11) :2555–2562, November 2017. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.7b00717>.

- [108] L. M. Herz. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites : Fundamental Mechanisms and Limits. *ACS Energy Letters*, 2(7) :1539–1548, July 2017. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.7b00276>.
- [109] D. Emin. Barrier to recombination of oppositely charged large polarons. *Journal of Applied Physics*, 123(5) :055105, February 2018. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5019834>.
- [110] F. Zheng, L. Z. Tan, S. Liu, and A. M. Rappe. Rashba Spin–Orbit Coupling Enhanced Carrier Lifetime in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Nano Letters*, 15(12) :7794–7800, December 2015. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b01854>.
- [111] D. Niesner, M. Hauck, S. Shrestha, I. Levchuk, G. J. Matt, A. Osvet, M. Batentschuk, C. Brabec, H. B. Weber, and T. Fauster. Structural fluctuations cause spin-split states in tetragonal $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ as evidenced by the circular photogalvanic effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(38) :9509–9514, September 2018. URL <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1805422115>.
- [112] T. Kirchartz, F. Staub, and U. Rau. Impact of Photon Recycling on the Open-Circuit Voltage of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 1(4) :731–739, October 2016. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.6b00223>.
- [113] M. Saba, M. Cadelano, D. Marongiu, F. Chen, V. Sarritzu, N. Sestu, C. Figus, M. Aresti, R. Piras, A. Geddo Lehmann, C. Cannas, A. Musinu, F. Quochi, A. Mura, and G. Bongiovanni. Correlated electron–hole plasma in organometal perovskites. *Nature Communications*, 5(1) :5049, December 2014. URL <http://www.nature.com/articles/ncomms6049>.
- [114] B. Sermage, J. P. Heritage, and N. K. Dutta. Temperature dependence of carrier lifetime and Auger recombination in 1.3 μm InGaAsP. *J. Appl. Phys.*, 57(12) :8, 1985.
- [115] Y. C. Shen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munskholm, and M. R. Krames. Auger recombination in InGaN measured by photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 91(14) :141101, October 2007. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2785135>.

- [116] S. D. Stranks, V. M. Burlakov, T. Leijtens, J. M. Ball, A. Goriely, and H. J. Snaith. Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites : Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Physical Review Applied*, 2(3) :034007, September 2014. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.2.034007>.
- [117] Y. Yang, Y. Yan, M. Yang, S. Choi, K. Zhu, J. M. Luther, and M. C. Beard. Low surface recombination velocity in solution-grown CH₃NH₃PbBr₃ perovskite single crystal. *Nature Communications*, 6(1) :7961, November 2015. URL <http://www.nature.com/articles/ncomms8961>.
- [118] H. Diab, C. Arnold, F. Lédée, G. Trippé-Allard, G. Delport, C. Vilar, F. Bretenaker, J. Barjon, J.-S. Lauret, E. Deleporte, and D. Garrot. Impact of Reabsorption on the Emission Spectra and Recombination Dynamics of Hybrid Perovskite Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, pages 2977–2983, June 2017. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.7b00998>.
- [119] A. Bercegol, D. Ory, D. Suchet, S. Cacovich, O. Fournier, J. Rousset, and L. Lombez. Quantitative optical assessment of photonic and electronic properties in halide perovskite. *Nature Communications*, 10(1), April 2019. doi : 10.1038/s41467-019-09527-w.
- [120] K. Abdel-Baki, F. Boitier, H. Diab, G. Lanty, K. Jemli, F. Lédée, D. Garrot, E. Deleporte, and J. S. Lauret. Exciton dynamics and non-linearities in two-dimensional hybrid organic perovskites. *J. Appl. Phys.*, page 7, 2016.
- [121] Z. Guo, X. Wu, T. Zhu, X. Zhu, and L. Huang. Electron–Phonon Scattering in Atomically Thin 2D Perovskites. *ACS Nano*, 10(11) :9992–9998, November 2016. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b04265>.
- [122] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, and R. J. Elliott. Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells. *Physical Review Letters*, 59(20) :2337–2340, November 1987. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.2337>.
- [123] X. Chen, H. Lu, Z. Li, Y. Zhai, P. F. Ndione, J. J. Berry, K. Zhu, Y. Yang, and M. C. Beard. Impact of Layer Thickness

- on the Charge Carrier and Spin Coherence Lifetime in Two-Dimensional Layered Perovskite Single Crystals. *ACS Energy Letters*, 3(9) :2273–2279, September 2018. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acseenergylett.8b01315>.
- [124] M. Wahl. Technical note : Time-Correlated Single Photon Counting. URL https://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technote_tcspc.pdf.
- [125] Z. Yang. *Investigation of the excitonic properties of hybrid and fully inorganic perovskite using magneto-spectroscopy*. PhD Thesis, INSA de Toulouse, Toulouse, March 2018. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01787162v2>.
- [126] Y. Wei, P. Audebert, L. Galmiche, J.-S. Lauret, and E. Deleporte. Synthesis, optical properties and photostability of novel fluorinated organic–inorganic hybrid ($R-NH_3^+PbX_4$) semiconductors. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(13) :135105, April 2013. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/46/13/135105>.
- [127] R. A. DeCrescent, X. Du, R. M. Kennard, N. R. Venkatesan, C. J. Dahlman, M. L. Chabinyk, and J. A. Schuller. Even-Parity Self-Trapped Excitons Lead to Magnetic Dipole Radiation in Two-Dimensional Lead Halide Perovskites. *ACS Nano*, July 2020. doi : 10.1021/acsnano.0c03783.
- [128] J. Li, J. Ma, X. Cheng, Z. Liu, Y. Chen, and D. Li. Anisotropy of Excitons in Two-Dimensional Perovskite Crystals. *ACS Nano*, 14(2) :2156–2161, February 2020. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.9b08975>.
- [129] S. Kahmann, E. K. Tekelenburg, H. Duim, M. E. Kamminga, and M. A. Loi. Extrinsic nature of the broad photoluminescence in lead iodide-based Ruddlesden–Popper perovskites. *Nature Communications*, 11(1), May 2020. doi : 10.1038/s41467-020-15970-x.
- [130] H. Duim, S. Adjokatse, S. Kahmann, and M. A. Loi. The Impact of Stoichiometry on the Photophysical Properties of Ruddlesden–Popper Perovskites. *Adv. Funct. Mater.*, page 9, 2019.
- [131] R. A. DeCrescent, N. R. Venkatesan, C. J. Dahlman, R. M. Kennard, X. Zhang, W. Li, X. Du, M. L. Chabinyk, R. Zia, and J. A. Schuller. Bright magnetic dipole radiation from two-dimensional

- lead-halide perovskites. *Science Advances*, 6(6) :eaay4900, January 2019. URL <https://arxiv.org/abs/1901.05136>.
- [132] Q. Zhang, L. Chu, F. Zhou, W. Ji, and G. Eda. Excitonic Properties of Chemically Synthesized 2D Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Nanosheets. *Adv. Mater.*, page 8, 2018.
- [133] K. Fujiwara, S. Zhang, S. Takahashi, L. Ni, A. Rao, and K. Yamashita. Excitation Dynamics in Layered Lead Halide Perovskite Crystal Slabs and Microcavities. *ACS Photonics*, 7(3) :845–852, February 2020. doi : 10.1021/acsphotonics.0c00038.
- [134] N. Mondal, R. Naphade, X. Zhou, Y. Zheng, K. Lee, I. Gereige, A. Al-Saggaf, O. M. Bakr, O. F. Mohammed, Y. N. Gartstein, and A. V. Malko. Dynamical Interconversion between Excitons and Geminate Charge Pairs in Two-Dimensional Perovskite Layers Described by the Onsager–Braun Model. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(3) :1112–1119, February 2020. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.9b03709>.
- [135] N. Spitha, D. D. Kohler, M. P. Hautzinger, J. Li, S. Jin, and J. C. Wright. Discerning between Exciton and Free-Carrier Behaviors in Ruddlesden–Popper Perovskite Quantum Wells through Kinetic Modeling of Photoluminescence Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(31) :17430–17439, August 2020. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c06345>.
- [136] A. Simbula, R. Pau, Q. Wang, F. Liu, V. Sarritzu, S. Lai, M. Lodde, F. Mattana, G. Mula, A. Geddo Lehmann, I. D. Spanopoulos, M. G. Kanatzidis, D. Marongiu, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, and G. Bongiovanni. Polaron Plasma in Equilibrium with Bright Excitons in 2D and 3D Hybrid Perovskites. *Advanced Optical Materials*, 9(16) :2100295, August 2021. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adom.202100295>.
- [137] Q. Sun, C. Zhao, Z. Yin, S. Wang, J. Leng, W. Tian, and S. Jin. Ultrafast and High-Yield Polaronic Exciton Dissociation in Two-Dimensional Perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 143(45) :19128–19136, November 2021. doi : 10.1021/jacs.1c08900.
- [138] L. H. Manger, M. B. Rowley, Y. Fu, A. K. Foote, M. T. Rea, S. L. Wood, S. Jin, J. C. Wright, and R. H. Goldsmith. Global Analysis of Perovskite Photophysics Reveals Importance of Geminate Pathways. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(2) :

- 1062–1071, January 2017. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6b11547>.
- [139] I. Pelant and J. Valenta. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press, Oxford, 2012. URL <https://oxford.universitypressscholarship.com/10.1093/acprof:oso/9780199588336.001.0001/acprof-9780199588336>.
- [140] V. Sarritzu, N. Sestu, D. Marongiu, X. Chang, Q. Wang, M. A. Loi, F. Quochi, M. Saba, A. Mura, and G. Bongiovanni. Perovskite Excitonics : Primary Exciton Creation and Crossover from Free Carriers to a Secondary Exciton Phase. *Advanced Optical Materials*, 6(3) :1700839, 2017. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adom.201700839>.
- [141] Y. Iwata, R. G. Banal, S. Ichikawa, M. Funato, and Y. Kawakami. Emission mechanisms in Al-rich AlGaIn/AlIn quantum wells assessed by excitation power dependent photoluminescence spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 117(7) : 075701, February 2015. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4908282>.
- [142] A. Kiligaridis, P. A. Frantsuzov, A. Yangui, S. Seth, J. Li, Q. An, Y. Vaynzof, and I. G. Scheblykin. Are Shockley-Read-Hall and ABC models valid for lead halide perovskites? *Nature Communications*, 12(1), June 2021. doi : 10.1038/s41467-021-23275-w.
- [143] E. V. Péan, S. Dimitrov, C. S. D. Castro, and M. L. Davies. Interpreting time-resolved photoluminescence of perovskite materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020. doi : 10.1039/d0cp04950f.
- [144] W. Peng, B. Anand, L. Liu, S. Sampat, B. E. Bearden, A. V. Malko, and Y. J. Chabal. Influence of growth temperature on bulk and surface defects in hybrid lead halide perovskite films. *Nanoscale*, 8(3) :1627–1634, 2016. doi : 10.1039/c5nr06222e.
- [145] L. Yuan, T. Wang, T. Zhu, M. Zhou, and L. Huang. Exciton Dynamics, Transport, and Annihilation in Atomically Thin Two-Dimensional Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(14) :3371–3379, July 2017. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpclett.7b00885>.
- [146] S. Deng, E. Shi, L. Yuan, L. Jin, L. Dou, and L. Huang. Long-range exciton transport and slow annihilation in two-dimensional hybrid perovskites. *Nature Communications*, 11(1) :

664, December 2020. URL <http://www.nature.com/articles/s41467-020-14403-z>.

- [147] N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang, and H. Zhao. Exciton-exciton annihilation in MoSe₂ monolayers. *Physical Review B*, 89(12) :125427, March 2014. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.125427>.
- [148] D. Sun, Y. Rao, G. A. Reider, G. Chen, Y. You, L. Brézin, A. R. Harutyunyan, and T. F. Heinz. Observation of Rapid Exciton–Exciton Annihilation in Monolayer Molybdenum Disulfide. *Nano Letters*, 14(10) :5625–5629, October 2014. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl5021975>.
- [149] A. J. Goodman, D.-H. Lien, G. H. Ahn, L. L. Spiegel, M. Amani, A. P. Willard, A. Javey, and W. A. Tisdale. Substrate-Dependent Exciton Diffusion and Annihilation in Chemically Treated MoS₂ and WS₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(22) : 12175–12184, June 2020. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c04000>.
- [150] A. Steinhoff, M. Florian, and F. Jahnke. Microscopic Theory of Exciton-Exciton Annihilation in Two-Dimensional Semiconductors. *Physical Review B*, 104(15) :155416, June 2021. doi : 10.1103/PhysRevB.104.155416.
- [151] Y. Lee, G. Ghimire, S. Roy, Y. Kim, C. Seo, A. K. Sood, J. I. Jang, and J. Kim. Impeding Exciton–Exciton Annihilation in Monolayer WS₂ by Laser Irradiation. *ACS Photonics*, 5(7) :2904–2911, July 2018. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsp Photonics.8b00249>.
- [152] H. Liu, C. Wang, D. Liu, and J. Luo. Neutral and defect-induced exciton annihilation in defective monolayer WS₂. *Nanoscale*, 11(16) :7913–7920, 2019. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9NR00967A>.
- [153] H. Wang, J. H. Strait, C. Zhang, W. Chan, C. Manolatou, S. Tiwari, and F. Rana. Fast exciton annihilation by capture of electrons or holes by defects via Auger scattering in monolayer metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 91(16) :165411, April 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.165411>.

- [154] B. Liu, Y. Meng, X. Ruan, F. Wang, W. Liu, F. Song, X. Wang, J. Wu, L. He, R. Zhang, and Y. Xu. Coupled relaxation channels of excitons in monolayer MoSe₂. *Nanoscale*, 9(46) :18546–18551, 2017. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7NR05174C>.
- [155] J. Hader, J. V. Moloney, and S. W. Koch. Suppression of carrier recombination in semiconductor lasers by phase-space filling. *Applied Physics Letters*, 87(20) :201112, November 2005. doi : 10.1063/1.2132524.
- [156] J. Hader, J. V. Moloney, and S. W. Koch. Beyond the ABC : carrier recombination in semiconductor lasers. In M. Osinski, F. Henneberger, and Y. Arakawa, editors, *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XIV*. SPIE, February 2006. doi : 10.1117/12.641744.
- [157] A. David and M. J. Grundmann. Droop in InGaN light-emitting diodes : A differential carrier lifetime analysis. *Applied Physics Letters*, 96(10) :103504, March 2010. doi : 10.1063/1.3330870.
- [158] C. Zhao, W. Tian, Q. Sun, Z. Yin, J. Leng, S. Wang, J. Liu, K. Wu, and S. Jin. Trap-Enabled Long-Distance Carrier Transport in Perovskite Quantum Wells. *Journal of the American Chemical Society*, 142(35) :15091–15097, August 2020. doi : 10.1021/jacs.0c06572.
- [159] F. T. Rabouw, J. C. v. d. Bok, P. Spinicelli, B. Mahler, M. Nasilowski, S. Pedetti, B. Dubertret, and D. Vanmaekelbergh. Temporary Charge Carrier Separation Dominates the Photoluminescence Decay Dynamics of Colloidal CdSe Nanoplatelets. *Nano Letters*, 16(3) :2047–2053, February 2016. doi : 10.1021/acs.nanolett.6b00053.
- [160] M. J. Trimpl, A. D. Wright, K. Schutt, L. R. V. Buizza, Z. Wang, M. B. Johnston, H. J. Snaith, P. Müller-Buschbaum, and L. M. Herz. Charge-Carrier Trapping and Radiative Recombination in Metal Halide Perovskite Semiconductors. *Advanced Functional Materials*, 30(42) :2004312, October 2020. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202004312>.
- [161] V. S. Chirvony, S. González-Carrero, I. Suárez, R. E. Galian, M. Sessolo, H. J. Bolink, J. P. Martínez-Pastor, and J. Pérez-Prieto. Delayed Luminescence in Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(24) :13381–

13390, June 2017. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b03771>.

- [162] P. J. Whitham, A. Marchioro, K. E. Knowles, T. B. Kilburn, P. J. Reid, and D. R. Gamelin. Single-Particle Photoluminescence Spectra, Blinking, and Delayed Luminescence of Colloidal CuInS₂ Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(30) :17136–17142, July 2016. doi : 10.1021/acs.jpcc.6b06425.
- [163] J. Ramade, L. Andriambarijaona, V. Steinmetz, N. Goubet, L. Legrand, T. Barisien, F. Bernardot, C. Testelin, E. Lhuillier, A. Bramati, and M. Chamarro. Fine Structure of Excitons and electron-hole exchange energy in Polymorphic CsPbBr₃ Single Nanocrystals. *Nanoscale*, 10(14) :6393–6401, 2018. doi : 10.1039/c7nr09334a.
- [164] W. Peng, J. Yin, K.-T. Ho, O. Ouellette, M. De Bastiani, B. Murali, O. EL TALL, C. Shen, X.-H. Miao, J. Pan, E. Alarousu, J.-H. He, B. S. Ooi, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, and O. M. Bakr. Ultra-low Self-Doping in 2D Hybrid Perovskite Single Crystals. *Nano Letters*, page acs.nanolett.7b01475, June 2017. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.7b01475>.
- [165] N. Wang, L. Cheng, R. Ge, S. Zhang, Y. Miao, W. Zou, C. Yi, Y. Sun, Y. Cao, R. Yang, Y. Wei, Q. Guo, Y. Ke, M. Yu, Y. Jin, Y. Liu, Q. Ding, D. Di, L. Yang, G. Xing, H. Tian, C. Jin, F. Gao, R. H. Friend, J. Wang, and W. Huang. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nature Photonics*, September 2016. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2016.185>.
- [166] G. Delport, G. Chehade, F. Lédée, H. Diab, C. Milesi-Brault, G. Trippé-Allard, J. Even, J.-S. Lauret, E. Deleporte, and D. Garrot. Exciton–Exciton Annihilation in Two-Dimensional Halide Perovskites at Room Temperature. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(17) :5153–5159, September 2019. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.9b01595>.
- [167] M. Dyksik, S. Wang, W. Paritmongkol, D. K. Maude, W. A. Tisdale, M. Baranowski, and P. Plochocka. Tuning the Excitonic Properties of the 2D (PEA)₂(MA)_{n-1}Pb(MA)_{n+1} Perovskite Family via Quantum Confinement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(6) : 1638–1643, February 2021. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.0c03731>.

- [168] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan. Analysis of Multivalley and Multibandgap Absorption and Enhancement of Free Carriers Related to Exciton Screening in Hybrid Perovskites. *Journal Of Physical Chemistry C*, 118(22) :11566–11572, June 2014. doi : 10.1021/jp503337a.
- [169] Q. Lin, A. Armin, R. C. R. Nagiri, P. L. Burn, and P. Meredith. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 9 : 106–112, December 2015. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.284>.
- [170] M. Saba, F. Quochi, A. Mura, and G. Bongiovanni. Excited State Properties of Hybrid Perovskites. *Accounts of Chemical Research*, 49(1) :166–173, January 2016. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.5b00445>.
- [171] J. Szczytko, L. Kappei, J. Berney, F. Morier-Genoud, M. T. Portella-Oberli, and B. Deveaud. Determination of the Exciton Formation in Quantum Wells from Time-Resolved Interband Luminescence. *Physical Review Letters*, 93(13) :137401, September 2004. doi : 10.1103/physrevlett.93.137401.
- [172] C. Piermarocchi, F. Tassone, V. Savona, A. Quattropani, and P. Schwendimann. Nonequilibrium dynamics of free quantum-well excitons in time-resolved photoluminescence. *Physical Review B*, 53(23) :15834–15841, June 1996. doi : 10.1103/physrevb.53.15834.
- [173] S. Chatterjee, C. Ell, S. Mosor, G. Khitrova, H. M. Gibbs, W. Hoyer, M. Kira, S. W. Koch, J. P. Prineas, and H. Stolz. Excitonic Photoluminescence in Semiconductor Quantum Wells : Plasma versus Excitons. *Physical Review Letters*, 92(6), February 2004. doi : 10.1103/physrevlett.92.067402.
- [174] B. Deveaud, L. Kappei, J. Berney, F. Morier-Genoud, M. T. Portella-Oberli, J. Szczytko, and C. Piermarocchi. Excitonic effects in the luminescence of quantum wells. *Chemical Physics*, 318(1-2) :104–117, November 2005. doi : 10.1016/j.chemphys.2005.06.045.
- [175] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. Hägele, R. Lövenich, and D. S. Chemla. Ultrafast terahertz probes of transient conducting and insulating phases in an electron–hole gas. *Nature*, 423(6941) : 734–738, June 2003. doi : 10.1038/nature01676.

- [176] R. A. Kaindl, D. Hägele, M. A. Carnahan, and D. S. Chemla. Transient terahertz spectroscopy of excitons and unbound carriers in quasi-two-dimensional electron-hole gases. *Physical Review B*, 79(4), January 2009. doi : 10.1103/physrevb.79.045320.
- [177] A. Kumar, A. Solanki, M. Manjappa, S. Ramesh, Y. K. Srivastava, P. Agarwal, T. C. Sum, and R. Singh. Excitons in 2D perovskites for ultrafast terahertz photonic devices. *Science Advances*, 6(8) :eaax8821, February 2020. doi : 10.1126/sciadv.aax8821.
- [178] Z. Zhang, W.-H. Fang, M. V. Tokina, R. Long, and O. V. Prezhdo. Rapid Decoherence Suppresses Charge Recombination in Multi-Layer 2D Halide Perovskites : Time-Domain Ab Initio Analysis. *Nano Letters*, 18(4) :2459–2466, April 2018. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.8b00035>.
- [179] L. Yuan and L. Huang. Exciton dynamics and annihilation in WS₂ 2D semiconductors. *Nanoscale*, 7(16) :7402–7408, 2015. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR00383K>.
- [180] J. P. Philbin and E. Rabani. Electron–Hole Correlations Govern Auger Recombination in Nanostructures. *Nano Letters*, 18(12) : 7889–7895, November 2018. doi : 10.1021/acs.nanolett.8b03715.
- [181] S. Z. Uddin, E. Rabani, and A. Javey. Universal Inverse Scaling of Exciton–Exciton Annihilation Coefficient with Exciton Lifetime. *Nano Letters*, December 2020. doi : 10.1021/acs.nanolett.0c03820.
- [182] D. B. Straus, S. Hurtado Parra, N. Iotov, J. Gebhardt, A. M. Rappe, J. E. Subotnik, J. M. Kikkawa, and C. R. Kagan. Direct Observation of Electron–Phonon Coupling and Slow Vibrational Relaxation in Organic–Inorganic Hybrid Perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 138(42) :13798–13801, October 2016. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b08175>.
- [183] M. Baranowski, S. J. Zelewski, M. Kepenekian, B. Traoré, J. M. Urban, A. Surrente, K. Galkowski, D. K. Maude, A. Kuc, E. P. Booker, R. Kudrawiec, S. D. Stranks, and P. Plochocka. Phase-Transition-Induced Carrier Mass Enhancement in 2D Ruddlesden–Popper Perovskites. *ACS Energy Letters*, 4(10) :2386–2392, October 2019. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.9b01435>.

- [184] S. Neutzner, F. Thouin, D. Cortecchia, A. Petrozza, C. Silva, and A. R. Srimath Kandada. Exciton-polaron spectral structures in two-dimensional hybrid lead-halide perovskites. *Physical Review Materials*, 2(6) :064605, June 2018. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.2.064605>.
- [185] F. Thouin, D. Cortecchia, A. Petrozza, A. R. Srimath Kandada, and C. Silva. Enhanced screening and spectral diversity in many-body elastic scattering of excitons in two-dimensional hybrid metal-halide perovskites. *Physical Review Research*, 1(3) :032032, December 2019. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.1.032032>.
- [186] A. R. Srimath Kandada and C. Silva. Exciton Polarons in Two-Dimensional Hybrid Metal-Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(9) :3173–3184, May 2020. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.9b02342>.
- [187] C. M. Mauck, A. France-Lanord, A. C. Hernandez Oendra, N. S. Dahod, J. C. Grossman, and W. A. Tisdale. Inorganic Cage Motion Dominates Excited-State Dynamics in 2D-Layered Perovskites ($\text{C}_x\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ($x = 4-9$). *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(45) :27904–27916, November 2019. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b07933>.
- [188] D. B. Straus, S. Hurtado Parra, N. Iotov, Q. Zhao, M. R. Gau, P. J. Carroll, J. M. Kikkawa, and C. R. Kagan. Tailoring Hot Exciton Dynamics in 2D Hybrid Perovskites through Cation Modification. *ACS Nano*, 14(3) :3621–3629, March 2020. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c00037>.
- [189] T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$)₂PbI₄. *Physical Review B*, 42(17) :11099–11107, December 1990. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.11099>.
- [190] F. Thouin, D. A. Valverde-Chávez, C. Quarti, D. Cortecchia, I. Bargigia, D. Beljonne, A. Petrozza, C. Silva, and A. R. Srimath Kandada. Phonon coherences reveal the polaronic character of excitons in two-dimensional lead halide perovskites. *Nature Materials*, 18(4) :349–356, April 2019. URL <http://www.nature.com/articles/s41563-018-0262-7>.

- [191] J. M. Urban, G. Chehade, M. Dyksik, M. Menahem, A. Surrente, G. Trippé-Allard, D. K. Maude, D. Garrot, O. Yaffe, E. Deleporte, P. Plochocka, and M. Baranowski. Revealing Excitonic Phonon Coupling in $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{PbI}_{3n+1}$ 2D Layered Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(15) :5830–5835, August 2020. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.0c01714>.
- [192] A. Surrente, M. Baranowski, and P. Plochocka. Perspective on the physics of two-dimensional perovskites in high magnetic field. *Applied Physics Letters*, 118(17) :170501, April 2021. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0048490>.
- [193] M. Fu, P. Tamarat, H. Huang, J. Even, A. L. Rogach, and B. Lounis. Neutral and Charged Exciton Fine Structure in Single Lead Halide Perovskite Nanocrystals Revealed by Magneto-optical Spectroscopy. *Nano Letters*, 17(5) :2895–2901, May 2017. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.7b00064>.
- [194] A. V. Stier, N. P. Wilson, K. A. Velizhanin, J. Kono, X. Xu, and S. A. Crooker. Magneto-optics of Exciton Rydberg States in a Monolayer Semiconductor. *Physical Review Letters*, 120(5) :057405, February 2018. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.057405>.
- [195] F. Brivio, J. M. Frost, J. M. Skelton, A. J. Jackson, O. J. Weber, M. T. Weller, A. R. Goñi, A. M. A. Leguy, P. R. F. Barnes, and A. Walsh. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. *Physical Review B*, 92(14) :144308, October 2015. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.144308>.
- [196] A. M. A. Leguy, A. R. Goñi, J. M. Frost, J. Skelton, F. Brivio, X. Rodríguez-Martínez, O. J. Weber, A. Pallipurath, M. I. Alonso, M. Campoy-Quiles, M. T. Weller, J. Nelson, A. Walsh, and P. R. F. Barnes. Dynamic disorder, phonon lifetimes, and the assignment of modes to the vibrational spectra of methylammonium lead halide perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(39) :27051–27066, 2016. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP03474H>.
- [197] H. Fu, L.-W. Wang, and A. Zunger. Excitonic exchange splitting in bulk semiconductors. *Physical Review B*, 59(8) :5568–5574, February 1999. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.5568>.

- [198] K. Nakada, Y. Matsumoto, Y. Shimoi, K. Yamada, and Y. Furukawa. Temperature-Dependent Evolution of Raman Spectra of Methylammonium Lead Halide Perovskites, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}$). *Molecules*, 24(3) :626, February 2019. URL <http://www.mdpi.com/1420-3049/24/3/626>.
- [199] D. B. Mitzi. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials. In *Progress in Inorganic Chemistry*, pages 1–121. John Wiley & Sons, Ltd, 1999. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470166499.ch1>.
- [200] B. Saparov and D. B. Mitzi. Organic-Inorganic Perovskites : Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.*, page 39, 2016.
- [201] D. G. Billing and A. Lemmerer. Synthesis, characterization and phase transitions in the inorganic-organic layered perovskite-type hybrids $[(\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4]$, $n = 4, 5$ and 6. *Acta Crystallographica Section B*, 63(5) :735–747, October 2007. URL <https://doi.org/10.1107/S0108768107031758>.
- [202] D. B. Straus, N. Iotov, M. R. Gau, Q. Zhao, P. J. Carroll, and C. R. Kagan. Longer Cations Increase Energetic Disorder in Excitonic 2D Hybrid Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(6) :1198–1205, March 2019. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.9b00247>.
- [203] M. B. Fridriksson, N. van der Meer, J. de Haas, and F. C. Grozema. Tuning the Structural Rigidity of Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskites through the Organic Cation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(51) :28201–28209, December 2020. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c08893>.
- [204] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang. Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 113(6) :2328–2330, March 1991. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00006a076>.
- [205] K. Leng, I. Abdelwahab, I. Verzhbitskiy, M. Telychko, L. Chu, W. Fu, X. Chi, N. Guo, Z. Chen, Z. Chen, C. Zhang, Q.-H. Xu, J. Lu, M. Chhowalla, G. Eda, and K. P. Loh. Molecularly thin two-dimensional hybrid perovskites with tunable optoelectronic

properties due to reversible surface relaxation. *Nature Materials*, 17(10) :908–914, October 2018. URL <http://www.nature.com/articles/s41563-018-0164-8>.

[206] H.-H. Fang, J. Yang, S. Tao, S. Adjokatse, M. E. Kamminga, J. Ye, G. R. Blake, J. Even, and M. A. Loi. Unravelling Light-Induced Degradation of Layered Perovskite Crystals and Design of Efficient Encapsulation for Improved Photostability. *Advanced Functional Materials*, 28(21) :1800305, May 2018. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201800305>.

[207] W. Nie, J.-C. Blancon, A. J. Neukirch, K. Appavoo, H. Tsai, M. Chhowalla, M. A. Alam, M. Y. Sfeir, C. Katan, J. Even, S. Tretiak, J. J. Crochet, G. Gupta, and A. D. Mohite. Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells. *Nature Communications*, 7(1) :11574, September 2016. URL <http://www.nature.com/articles/ncomms11574>.

Titre : Dynamique de recombinaison et propriétés excitoniques dans les pérovskites hybrides 2D

Mots clés : Pérovskites hybrides, Spectroscopie optique, Photoluminescence, Exciton, matériaux 2D, magnéto-spectroscopie

Résumé : Les pérovskites hybrides 2D constituent une classe de matériaux semiconducteurs aux propriétés prometteuses pour la conversion de l'énergie solaire, la réalisation de diodes laser ou de photodétecteurs. Ces matériaux sont synthétisés en solution par voie chimique, à basse température. Ils s'auto-assemblent en une alternance de feuillets inorganiques, séparés par de larges cations organiques. Ce travail de thèse porte sur l'approfondissement de la compréhension des propriétés fondamentales de ces composés, par des techniques de spectroscopie optique.

Dans une première partie, nous avons étudié à température ambiante la dynamique de recombinaison dans les composés mono-feuillets en fonction de la densité d'excitons en photoluminescence résolue en temps. Nous avons observé une dynamique complexe, non exponentielle, présentant une composante longue, avec un temps caractéristique de plusieurs dizaines de nanosecondes. Nous avons développé une simulation des déclin basés sur un modèle cinétique. Nous mettons en évidence l'influence du piégeage des excitons dans un régime de fluence intermédiaire. À haute densité d'excitation, nous révélons l'influence d'un processus de recombinaison non-radiatif, l'annihilation exciton-exciton.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié

l'influence de la dimensionnalité sur les processus de recombinaison. L'augmentation du nombre de feuillets inorganiques réduit les effets de confinement quantique et diélectrique. Nous observons la présence d'une fraction grandissante de porteurs libres en lien avec la diminution de l'énergie de liaison excitonique. De plus, la densité de pièges semble décroître lorsqu'on augmente le nombre de feuillets. À haute fluence, l'annihilation exciton-exciton domine les déclin et nous mesurons une diminution du taux d'annihilation avec l'effet de confinement.

Enfin, nous avons également participé, dans le cadre d'une collaboration internationale, à une étude portant sur l'influence du couplage exciton-phonon dans les pérovskites 2D. Des mesures de spectroscopie à basse température, réalisées au LNCMI à Toulouse, nous permettent d'observer une série de transitions excitoniques. L'étude du décalage diamagnétique sous champ magnétique intense montre que ces transitions peuvent être attribuées aux répliques de phonon de la transition 1s de l'exciton, avec une énergie de phonon d'environ 40 meV. Des mesures de spectroscopie Raman à basse température réalisées à l'institut Weizmann des Sciences, révèlent l'existence de modes correspondant à cette énergie, associés à la partie organique.

Title : Recombination dynamics and excitonic properties in 2D hybrid perovskites

Keywords : Hybrid perovskites, Optical spectroscopy, Photoluminescence, Exciton, 2D materials, magneto-spectroscopy

Abstract : 2D hybrid perovskites are a class of semiconductors with promising properties for solar energy conversion, the realization of laser diodes and photodetectors. These materials are solution processed at low temperature. They form self-assembled two dimensional structures with inorganic sheets separated by large organic cations. In this work, we aim at a better understanding of the fundamental properties of these materials based on optical spectroscopy.

First, we have investigated the recombination dynamics in the monolayer compound as a function of the exciton density using time-resolved photoluminescence. We have observed a complex dynamic, non-exponential, displaying a long component, with a characteristic lifetime of several tens of nanoseconds. We have developed a simulation of the decays based on a kinetic model. We highlight the influence of trapping of excitons on the dynamics for an intermediate regime of fluence. At high density, we reveal the impact of a non-radiative process, the exciton-exciton annihilation.

In a second part, we have studied the impact of dimensionality on the recombination processes.

The increase of the number of inorganic layers reduces the quantum and dielectric confinement effects. We observe the presence of an increasing fraction of free charges with the decreasing exciton binding energy. Furthermore, the trap density seems to decrease when increasing the number of layers. At high fluence, exciton-exciton annihilation dominates the recombination dynamics and we measure a reduced annihilation rate as the thickness of the perovskite layer increases.

Finally, we took part to a study on the influence of exciton-phonon coupling in 2D perovskites, in the framework of an international collaboration. Low temperatures spectroscopy measurements, done at the LNCMI from Toulouse, allow us to observe a series of excitonic transitions. The study of the diamagnetic shift in high magnetic field shows that these transitions can be attributed to phonon replicas of the 1s exciton transition, with a phonon energy of approximately 40 meV. Raman spectroscopy measurements at low temperature, done at the Weizmann institute of Science, reveal the existence of modes corresponding to this energy associated to the organic cation.