UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

université angers

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS

COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : *Chimie Inorganique*

Pérovskites Halogénées pour l'électronique

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 16/07/2019.
Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou

Rapporteurs avant soutenance :

Johann BOUCLÉ	Maitre de conférences HDR, Université de Limoges
Christophe TENAILLEAU	Maitre de conférences HDR, Université de Toulouse

Composition du Jury :

Examinateurs :	Jacky EVEN	Professeur, Institut National des sciences Appliquées (INSA)
	Claudine KATAN	Chargé de recherche, Université de Rennes 1
	Paulina PLOCHOCKA	Directeur de recherche, LNCMI-Toulouse
	Matthieu MANCEAU	Ingénieur-Chercheur, CEA Grenoble
Dir. de thèse :	Nicolas MERCIER	Professeur, Université d'Angers
Co-dir. de thèse :	Florent BOUCHER	Directeur de recherche, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)

Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse, le professeur Nicolas Mercier, pour l'encadrement exemplaire qu'il a fait preuve à mon égard. Merci pour ton professionnalisme de haute qualité, ta gentillesse, et ta sympathie. Merci pour le temps que tu m'as consacré, même lorsque tu étais débordé. Merci pour tes multiples conseils, pour ton suivi permanent dans mes travaux de recherches, pour m'avoir toujours poussé au meilleur de moi-même. Merci de m'avoir permis d'enseigner et de me former à Paris à réaliser des cellules solaires. Tu m'as offert les meilleures conditions possibles pour effectuer cette thèse. Merci de m'avoir encadré (et supporté parfois-même) avec calme et sérénité. Si j'en suis arrivé là aujourd'hui, c'est beaucoup grâce à toi. Je souhaite également te remercier pour nos nombreuses discussions, professionnelles bien sûr, mais aussi diverses et variées, lesquelles étaient toutes aussi importantes à mes yeux. J'ai eu énormément de chance de t'avoir en directeur de thèse, je ne sais pas ce que l'avenir me réserve, mais quoiqu'il en soit, tu seras toujours mon mentor.

Je remercie mon co-directeur de thèse, le directeur de recherche Florent Boucher, pour sa sympathie et pour le temps qu'il m'a consacré, malgré les responsabilités très prenantes en tant que directeur de l'IMN. Merci pour tes conseils et ton implication dans nos travaux de collaboration, ainsi que pour la rédaction de ce manuscrit. Merci aussi pour ton accueil toujours agréable que tu as eu à mon/notre égard lorsque je/nous déplacions à l'IMN.

Je remercie le directeur de recherche Thierry Pauporté, ainsi que son équipe Shao, Maria, Pengyiu, et Tao, pour m'avoir accueilli à l'IRCP 2-3 mois en cumulé, et pour m'avoir formé à la réalisation de cellules solaires Pérovskites. C'était une expérience très enrichissante, et je tiens tous à vous remercier pour le temps que vous avez consacré à mon apprentissage. Je remercie Thierry, pour son aide et ses conseils précieux pour le brevet et pour les deux publications écrites durant cette thèse.

Je remercie chaleureusement mes deux collègues du bureau d'à côté, Magali Allain et Cécile Mézière, avec qui j'ai passé 3 années très agréables. Merci Magali pour ton enseignement aux appareils de diffraction et à la résolution de structure, pour ton aide pour les devis, mais aussi pour ta bonne humeur et ton énergie positive au quotidien. Merci pour tes blagues (et oui !), et pour les parties de tarots entre autres (ne pas mettre de bouts ni de rois dans le chien, je m'en souviendrai !). Merci Cécile pour toutes les mesures d'analyses élémentaires, pour tes multiples conseils et aides, mais aussi pour ta gentillesse et ta bonne humeur constante. Merci Magali, merci Cécile, vous avez été toutes les deux supers sympathiques, ces 3 années sont passées trop vite finalement.

Je remercie mon ancien collègue de bureau, Maxime, et mes collègues de bureau actuels Alex, Maroua et Alla, pour tous les bons moments passés ensemble, les échanges scientifiques et non-scientifiques, et pour m'avoir supporté tous les jours. Maxime, je ne sais pas si tu liras ces lignes, mais j'ai passé de bons moments avec toi, pas mal de rires, et j'espère que tout ira au mieux pour toi. Alex, je te souhaite de réussir le concours CNRS et de trouver un poste de permanent, là où tu le désires, et le plus tôt possible, tu le mérites amplement. Maroua, je te souhaite bon courage pour cette fin de thèse, et pour après bien sûr, tu es très gentille et volontaire, je ne me fais donc pas de soucis pour toi pour ton avenir. Alla, je te souhaite également bon courage et beaucoup de réussite pour ta thèse, tu es tombée dans une super équipe, tout devrait bien se passer pour toi.

Je tiens à remercier Maïtena, Sébastien, Claire, Nadège, et Quentin, pour m'avoir permis d'enseigner à la faculté pendant 3 ans. À vous quatre, grâce à votre professionnalisme, votre disponibilité, et votre sympathie, vous m'avez offert les meilleures conditions pour pouvoir apprécier l'enseignement. Sans vous, cette expérience n'aurait pas du tout été aussi plaisante. Merci beaucoup.

Je remercie également toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribués aux résultats scientifiques présentés dans cette thèse: Magali Allain, Cécile Mézière, Valérie Bonin, Guillaume Mabilleau, Romain Mallet, Jens Dittmer, Vincent Fernandez, Mickael Kepenekian, Claudine Katan, Thierry Pauporté, Paulina Plochocka, Florent Boucher, ainsi que le laboratoire Crealins. C'est dans ce contexte que je remercie aussi Justine Tessier, que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant son stage de Master 2ème année, pour sa gentillesse, sa motivation, et sa rigueur scientifique.

Je remercie tous les membres de l'équipe CIMI, et plus largement tous les membres du laboratoire MOLTECH-Anjou, en particulier son directeur Marc Salé, ainsi que Stéphane, Benjamin, Olivier Alevèque, Marie-Thérèse, Émilie, Sébastien Goeb, et Valérie. Je tiens à tous vous remercier pour votre travail qui est essentiel au bon fonctionnement du laboratoire, mais aussi pour le confort que vous apportez aux doctorants comme moi pour qu'ils puissent réaliser leurs thèses dans d'excellentes conditions. Merci beaucoup.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon manuscrit et ma soutenance de thèse.

Je remercie spécialement ma conjointe et ma famille, pour m'avoir soutenu et encouragé durant ces 3 années de thèse. Je remercie particulièrement ma conjointe pour avoir corrigé les fautes d'orthographe de mon manuscrit de thèse dans sa totalité et sans comprendre son contenu, chapeau.

Sommaire

Introduction générale.....**p 7-50**

1] Définition et état de l'art des Pérovskites......p 14-19

1.a) Découverte et définition.....p 14-15

1.b) Histoire des Pérovskites: de la découverte de $CaTiO_3$ à aujourd'hui.....p 15-19

2] Pérovskites halogénées (PHs)......p 20-34

2.a) Halogénoplombates.....p 20-22

2.b) Facteur de tolérance de Goldschmidt.....p 23-24

2.c) Principe de réduction de dimensionnalité.....p 24-26

2.d) Propriétés et applications des halogénoplombates.....p 27-34

3] Cellules solaires Pérovskites (PSCs)......p 35-49

3.a) Description.....p 35-38

3.b) Performances, avantages.....p 38-41

3.c) Inconvénients: sources d'instabilité, présence du Plomb.....p 42-44

3.d) PSCs sans-Plomb.....p 45-48

3.e) Progrès en stabilité via l'ingénierie de la cellule solaire.....p 48-50

Introduction spécifique: augmentation de la stabilité des PSCs par l'ingénierie du matériau Pérovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$......**p 51-70**

1] Respect du facteur de Goldschmidt: stratégie de remplacement......p 51-59

1.a) Substitution du Plomb.....p 51-52

1.b) Substitution de l'Iode.....p 52-54

1.c) Substitution du Méthylammonium.....p 54-57

1.d) Alliages de cations et halogénures, riches en Formamidinium.....p 57-59

2] Au delà du facteur de Goldschmidt: stratégie de l'ajout......p 60-69

2.a) PHs 2D.....p 60-64

2.b) Passivation.....p 64-65

2.c) Mixte 2D-3D (2D n grand, 2D n multiples, quasi-2D...).....p 66-67

2.d) PHs 3D déficientes (creuses).....p 67-70

Chapitre 1: Pérovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$ déficiente en Plomb et en Iode (*d*-MAPI)......**p 71-94**

1] Synthèse......p 71-73

1.a) Cristaux *d*-MAPI.....p 71-72

1.b) Poudres *d*-MAPI.....p 72-73

1.c) Films minces *d*-MAPI.....p 73

2] Structure cristalline......p 74-79
2.a) Diffraction des rayons X sur monocristal.....p 74-75
2.b) Diffraction des rayons X sur poudres.....p 75-78
2.c) Diffraction des rayons X sur films minces.....p 78-79
3] Détermination de la composition et de la formulation générale......p 79-85
3.a) Monocristal.....p 80
3.b) Poudres.....p 80-84
3.c) Films minces.....p 84-85
4] Propriétés optoélectroniques......p 85-89
4.a) Absorption/émission UV-visible.....p 85-87
4.b) Structure électronique.....p 87-88
4.c) Mesures d'absorption/photoluminescence.....p 88-89
5] Stabilité et performance en PSCs......p 89-93
5.a) Analyse thermogravimétrique (ATG).....p 89-90
5.b) Test de stabilité à l'air libre.....p 90-92
5.c) Premier essai en PSCs.....p 92-93
6] Conclusion......p 94

Chapitre 2: Pérovskite α-$HC(NH_2)_2PbI_3$ déficiente en Plomb et en Iode (*d*-α-FAPI)......**p 95-124**
1] Synthèse......p 95-98
1.a) Cristaux *d*-α-FAPI, HEAI, et TEAI.....p 95-96
1.b) Poudres α-FAPI, $H_{0.13}$, $H_{0.15}$, et $T_{0.04}$.....p 96-97
1.c) Films minces α-FAPI, $H_{0.13}$, $H_{0.15}$, $T_{0.04}$, $T_{0.13}$.....p 97-98
2] Structure cristalline......p 98-104
2.a) Diffraction des rayons X sur monocristal.....p 98-100
2.b) Diffraction des rayons X sur poudres.....p 100-102
2.c) Diffraction des rayons X sur films minces.....p 102-104
3] Compositions et formulation générale......p 105-113
3.a) Monocristal.....p 105
3.b) Poudres précipitées.....p 105-113
3.c) Films minces.....p 113
4] Propriétés optoélectroniques......p 114-118
4.a) Absorption/émission UV-visible.....p 114
4.b) Structure électronique.....p 114-117
4.c) Auto-dopage n-p variable.....p 117-118
5] Stabilité......p 119-123
5.a) Analyse thermogravimétrique (ATG).....p 119-120
5.b) Test de stabilité à l'air libre.....p 120-123
6] Conclusion......p 124

Chapitre 3: La famille *d*-PHs. ..... **p 125-154**

1] Iodoplombates à base de X-$CH_2CH_2NH_3^+$ (X = HS, F). ..... p 125-134

1.1) *d*-MAPI-T_x: $(TEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ ..... p 125-127

1.2) *d*-MAPI-F_x: $(FEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ ..... p 127-131

1.3) *d*-α-FAPI-F_x: $(FEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ ..... p 131-134

2] Iodoplombates à base de cations organiques étendus à 3 Carbones. ..... p 135-144

2.1) Quasi-*d*-PH $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ ..... p 135-137

2.2) *d*-MAPI-D_x et *d*-α-FAPI-D_x: $(Dic)_{0,88x}(MA)_{1-0,76x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ et $(Dic)_{1,11x}(FA)_{1-1,22x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ ..... p 137-144

3] Bromoplombates et Iodostannate. ..... p 145-149

3.1) Les *d*-PHs Bromoplombates ..... p 145-147

3.2) *d*-$FASnI_3$: $(HEA,FA)_{1+x}[Sn_{1-x}I_{3-x}]$ ..... p 147-149

4] Récapitulatif et stabilité des *d*-PHs. ..... p 150-154

Conclusion générale ..... **p 155-158**

Références ..... **p 159-176**

Annexes ..... **p 177-220**

Introduction générale

Cette thèse se situe au cœur d'un contexte humanitaire et énergétique mondial préoccupant. Depuis que l'Homme peuple la Terre, jamais la population mondiale et les besoins en énergie n'ont été aussi élevés qu'aujourd'hui. Alors que la population mondiale est restée sous le seuil de 1 milliard durant des milliers d'années, ces deux derniers siècles elle a été multipliée par près de 8, et plus remarquablement par 3 ces soixante dernières années seulement (1 milliard en 1800, 2,5 milliards en 1950, et 7,6 milliards en 2018). L'ONU prévoit que la population mondiale devrait atteindre 10 milliards d'ici 2050.[1,2] Cette croissance exponentielle de la population est accompagnée d'une croissance similaire de la consommation énergétique mondiale, issue de l'aire industrielle moderne (**Figure 1**). En effet, le développement de technologies énergivores telles que les transports modernes (aéronautique, ferroviaire, automobile), le réseau de chauffage et d'éclairage urbain, les produits électroniques (télévisions, ordinateurs, centres de données, smartphones, etc...), ainsi que les produits dérivés de matières fossiles (textile synthétique, plastique, cosmétique, engrais, herbicide, bitume, etc...) a eu pour conséquence d'augmenter terriblement le besoin énergétique mondial. Aussi incroyable que cela puisse paraître, la consommation énergétique mondiale annuelle a été multipliée par 27 de 1820 (0,6 TWy/y, 20 ExaJoules) à 2010 (17,1 TWy/y, 540 ExaJoules), et par 5 de 1950 (3,2 TWy/y, 100 ExaJoules) à 2010. En 2040, il est prédit que la consommation mondiale d'énergie devrait dépasser 813 BTU (27,2 TWy/y, 860 ExaJoules, soit +60% par rapport à 2010).[3,4,5] Ces chiffres parlent d'eux mêmes, et pour répondre à une telle demande en énergie, l'Homme a misé sur des technologies (moteur à vapeur, moteur à combustion, fission nucléaire) fonctionnant aux fossiles (pétrole, gaz, charbon, uranium,...), présents en abondance sur notre planète et considérés comme quasi-inépuisables à l'époque.

C'est pourtant une évidence aujourd'hui, ces énergies fossiles ne sont pas inépuisables, leurs réserves diminuent très rapidement, et de plus elles sont responsables de fortes émissions de CO_2, lesquelles sont néfastes pour l'environnement.[4]

---

1) Rapport des Nations Unies publié mercredi 21 juin 2017.

https://www.un.org/development/desa/fr/news/population/world-population-prospects-2017.html

2) Wikipédia "Population mondiale". Accès 27 Janvier 2019. *https://fr.wikipedia.org/wiki/Population_mondiale*

3) World Energy Consumption since 1820 in Charts. Posté le 12 Mars 2012 par Gail Tverberg.

https://ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/

4) Steven Chu, Yi Cui, and Nian Liu. "The path towards sustainable energy". *Nature Materials* (2017), 16, 16-22.

5) Sining Yun, Yong Qin, Alexander R. Uhl, Nick Vlachopoulos, Min Yin, Dongdong Li, Xiaogang Han and Anders Hagfeldt. "New-generation integrated devices based on dye-sensitized and perovskite solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 476-526.

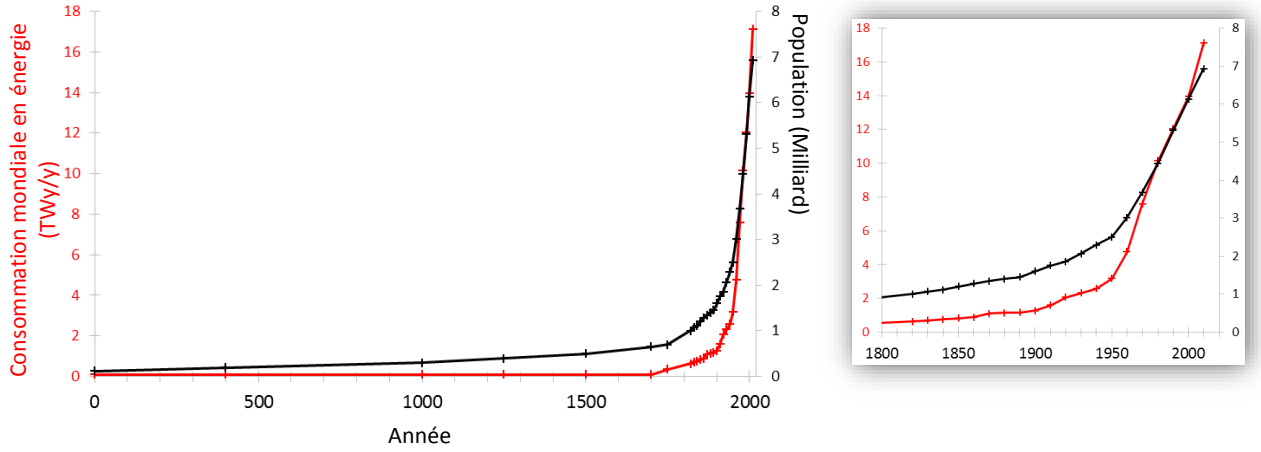


Figure 1. *Évolution de la population mondiale (noir) et de la consommation mondiale en énergie (rouge) ces derniers siècles.*

Il est donc vitale pour l'Homme de se tourner désormais vers des énergies dîtes "renouvelables", c'est à dire des sources d'énergies qui se renouvellent plus vite qu'elles ne sont consommées. C'est dans ce contexte que depuis plusieurs années maintenant, les sources d'énergies solaires, éoliennes, hydrauliques, géothermiques, etc..., se développent. Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie solaire présente de très loin la plus grande abondance sur Terre. En effet, l'énergie solaire reçue par la surface de la Terre est tellement colossale (23 000 TWy/y) qu'en seulement une seule journée le soleil pourrait satisfaire plusieurs fois le besoin énergétique mondial annuel. De plus, le soleil de notre système a une durée de vie de 12 milliards d'années. Étant apparu il y a 4,6 milliards d'années, notre soleil ne disparaitra donc que dans 7,4 milliards d'années. [5-9]

De ces faits, récolter une partie de cette énergie solaire suffirait à couvrir le besoin énergétique mondiale actuel et à venir. En effet, récolter ne serait-ce que 30% de cette énergie solaire (6 900 TWy/y) sur une surface terrestre de 1,3 million Km² (surface de la Terre: 510 millions km²; surface de la France: 0,64 million Km²), répartie sur tout le globe, permettrait d'assouvir le besoin énergétique mondiale annuel.

---

6) Qidong Tai and Feng Yan. "Emerging Semitransparent Solar Cells: Materials and Device Design". *Adv. Mater.* (2017), 29, 34, 1700192.

7) Nam-Gyu Park, Jinsong Huang and Yabing Qi. "Themed issue on perovskite solar cells: research on metal halide perovskite solar cells towards deeper understanding, upscalable fabrication, long-term stability and Pb-free alternatives". *Sustainable Energy Fuels* (2018), 2, 2378-2380.

8) Michael Grätzel. "Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells". *Acc. Chem. Res.* (2009), 42, 11, 1788-1798.

9) Le système solaire à portée de votre souris. *https://www.le-systeme-solaire.net/soleil.html*

C'est pourquoi depuis le début des années 2000, la technologie photovoltaïque, qui consiste à générer du courant électrique en absorbant l'énergie des rayons du soleil, se développe intensivement. En 2016, l'énergie photovoltaïque produite sur Terre fut de 0,165 TWy/y, soit 1% de la consommation énergétique mondiale. En 2022, l'énergie photovoltaïque produite sera doublée, et bien plus encore après.[10] La technologie photovoltaïque n'est pas récente, la découverte de l'effet photovoltaïque remonte en 1839 par le physicien français Alexandre-Edmond Becquerel. Le premier dispositif photovoltaïque fut réalisé en 1883, à base de Sélénium, et son rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité était très faible (1%).[11] Ce n'est qu'en 1954 que la technologie photovoltaïque va attirer l'intérêt, avec la réalisation d'une cellule solaire à base de Silicium d'une surface de 2 cm² atteignant 6% de rendement.[11,12]

Aujourd'hui, il existe plus d'une dizaine de technologies photovoltaïques (Silicium, Galium-Arsenic, Cadmium-Telluride, etc...), réparties en 3 générations,[13] mais pour le moment le photovoltaïque au Silicium cristallin (PV-Si) occupe à lui seul la quasi-totalité du marché photovoltaïque mondial.[5] En effet, le PV-Si possède des atouts remarquables : un rendement de conversion élevé, supérieur à 20% (record 27%),[13] une durée de vie supérieure à 25 ans (à condition de remplacer l'onduleur tous les 10 ans),[14] une expérience éprouvée, un prix qui diminue continûment (0,50 $.W^{-1} en 2016), et une grande abondance du Silicium sur Terre .[4,11] Malgré tout, le PV-Si présente des inconvénients, en particulier lors de son processus de fabrication. Sa technologie repose sur la préparation de "wafer", laquelle engendre 30% de perte de matière lors de la découpe des blocs de Silicium. De plus, la production des modules photovoltaïques est thermiquement énergivore et par conséquent émettrice de gaz à effet de serre (CO_2). En effet, il faut au moins 2 ans de fonctionnement d'un module au Silicium pour qu'il produise autant d'énergie qu'il n'a été nécessaire pour le fabriquer (Energy Payback Time, EPBT).Le PV-Si possède un autre inconvénient majeur: sa masse, relativement lourde, ce qui limite l'intérêt de son application dans le secteur des transports (à l'exception du PV-Si amorphe, mais celui-ci présente de faibles rendements). [15,16]

---

10) Renewable Energy Market Report 2017 (IEA). *https://www.iea.org/publications/renewables2017/*

11) Sang-Hoon Bae, Hongxiang Zhao, Yao-Tsung Hsieh, Lijian Zuo, Nicholas De Marco, You Seung Rim, Gang Li, and Yang Yang. "Printable Solar Cells from Advanced Solution-Processible Materials". Chemical Review (2016), 1, 2, 197-219.

12) D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson. "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power". *Journal of Applied Physics* (1954), 25, 5, 676-677.

13) NREL efficiency chart. *https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf*

14) Engie.fr. "Quelle est la durée de vie d'un panneau solaire ?".

15) Planete Energies.com. *" Les différents types de technologies photovoltaïques".*

16) Jian Gong, Seth B. Darling and Fengqi You. "Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts". *Energy Environ. Sci.* (2015), 8, 1953-1968.

Par conséquent, le fort taux de déploiement de ces panneaux solaires au Silicium cristallin va générer dans les années à venir une quantité importante et croissante de panneaux obsolètes, installés 30 ans auparavant. Selon les estimations, il est attendu entre 60 et 70 millions de tonnes de panneaux solaires obsolètes en 2050.[17] Même si le PV-Si est une technologie recyclable contrairement aux idées reçues (exemple en France, avec la création d'une filière de recyclage des panneaux solaires par VEOLIA, usine du Rousset, près d'Aix-en-Provence), cela nécessitera également un processus énergivore, lequel sera proportionnel à la quantité de déchets à traiter. L'acheminement de ces panneaux obsolètes vers les sites de recyclage exigera le déploiement de moyens de transports, lesquels consommeront également de l'énergie. Que ce soit vis-à-vis de la fabrication ou du recyclage, diminuer la masse des panneaux solaires serait donc un atout majeur pour économiser la matière et l'énergie.

Les technologies photovoltaïques de 2ème et 3ème génération, dites en "couches minces", possèdent l'avantage d'être beaucoup plus légères, et nécessitent peu de quantité de matière pour les concevoir. Dans ces deux générations, la masse du composant photoactif est si faible que la masse totale du panneau solaire est dominée par le substrat en verre, les matériaux d'encapsulation et autres composants. Dans toutes technologies confondues, il est souhaitable d'atteindre les mêmes performances avec moins de quantité de matière. Parmi la 2ème génération, seules les cellules solaires CdTe et CIGS possèdent des rendements proches du PV-Si (**Figure 2**), mais les ressources en Gallium et Telluride sont limitées. Parmi la 3ème génération, seule les cellules solaires Pérovskite (PSCs) atteignent des rendements proches du PV-Si.[13]

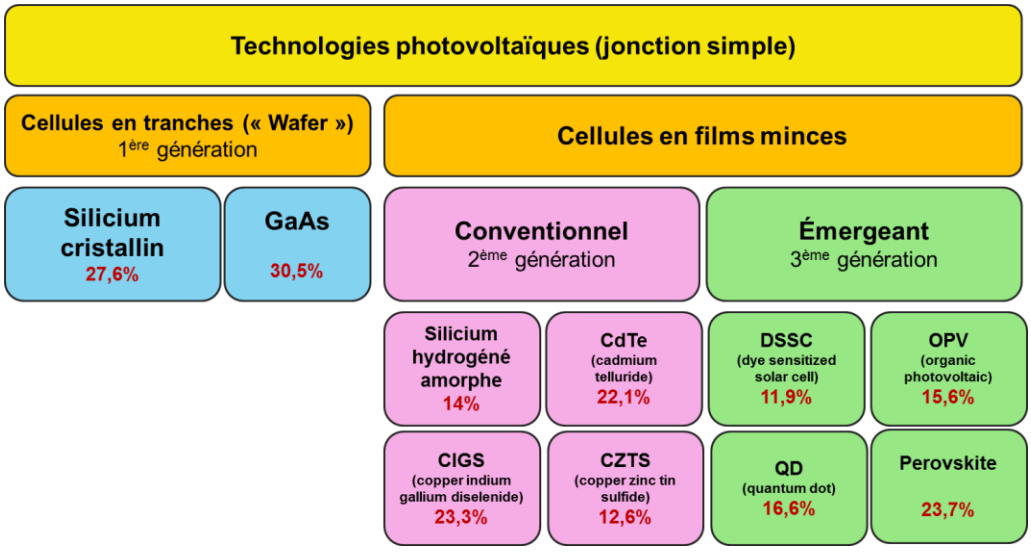


Figure 2. *Organigramme des technologies photovoltaïques actuelles.*

17) Jeannette M. Kadro and Anders Hagfeldt. "The End-of-Life of Perovskite PV". *Joule* (2017), 1, 1, 29-46.

Les PSCs sont émergentes, leur découverte remonte en 2009, avec un rendement proche de 4%.[18] Dix ans après seulement, les PSCs dépassent désormais régulièrement les rendements de 20%, avec un record certifié de 23,7%.[13] Une telle ascension de l'efficacité de conversion (rendement) est sans précédent dans le domaine du photovoltaïque. Les PSCs sont réalisées par voie liquide, un processus simple à faible température, peu coûteux en matière et en énergie, compatible avec des supports souples, et adapté aux techniques d'impression rapide sur grandes surfaces.[19,20,21]

Par conséquent, le coût de fabrication des PSCs en cas de commercialisation est estimé entre 0.1 et 0,41 $.W^{-1}$, une valeur équivalente ou inférieure au coût actuel du PV-Si.[22,23] De plus, en cas de commercialisation, l'expérience et la concurrence pourraient grandement diminuer le coût de fabrication de ces PSCs. En ce qui concerne l'EPBT (Energy Payback Time), il est estimé inférieur à 4 mois pour les modules Pérovskites, c'est à dire bien inférieur aux modules en Silicium (EPBT 2,5 ans).[16] Les PSCs sont également recyclables, comme le PV-Si, mais à moindre coût. Les composants principaux sont rapidement démantelés et récupérés par voie liquide à faible température, et les PSCs fabriquées à partir de ces composants recyclés rivalisent avec les PSCs vierges, même après 10 cycles de recyclage.[24,25]

De part un retour sur investissement rapide (financier et énergétique), une efficacité élevée, et son potentiel de recyclage à moindre coût, les PSCs semblent présenter toutes les caractéristiques nécessaires pour dominer le marché du photovoltaïque mondial.

---

18) Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2009), 131, 6050-6051.

19) Yaoguang Rong, Yue Ming, Wenxian Ji, Da Li, Anyi Mei, Yue Hu, and Hongwei Han. "Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 2707-2713.

20) Byeong Jo Kim, Sangwook Lee and Hyun Suk Jung. "Recent progressive efforts in perovskite solar cells toward commercialization". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 12215-12236.

21) Fangfang Wang, Yezhou Cao, Cheng Chen, Qing Chen, Xiao Wu, Xinguo Li, Tianshi Qin, and Wei Huang. "Materials toward the Upscaling of Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Strategies". *Adv. Funct. Mater.* (2018), 28, 1803753.

22) Zhaoning Song, Chad L. McElvany, Adam B. Phillips, Ilke Celik, Patrick W. Krantz, Suneth C. Watthage, Geethika K. Liyanage, Defne Apul and Michael J. Heben. "A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 1297.

23) Molang Cai, Yongzhen Wu, Han Chen, Xudong Yang, Yinghuai Qiang, and Liyuan Han. "Cost-Performance Analysis of Perovskite Solar Modules". *Adv. Sci.* (2017), 4, 1600269.

24) Jeannette M. Kadro, Norman Pellet, Fabrizio Giordano, Alexey Ulianov, Othmar Müntener, Joachim Maier, Michael Grätzel and Anders Hagfeldt. "Proof-of-concept for facile perovskite solar cell recycling". *Energy Environ. Sci.* (2016), 9, 3172-3179.

25) Byeong Jo Kim, Dong Hoe Kim, Seung Lee Kwon, So Yeon Park, Zhen Li, Kai Zhu & Hyun Suk Jung. "Selective dissolution of halide perovskites as a step towards recycling solar cells". *Nature Communications* (2016), 7, Article number: 11735.

Néanmoins, les PSCs sont de nos jours encore au stade expérimental en raison de deux problèmes majeurs. Le matériau Pérovskite utilisé dans ces cellules solaires contient environ 30% en masse de Plomb, élément classé CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique), nocif pour l'Homme et l'environnement.[26,27]

Le Plomb se trouve en abondance sur Terre,[28] et il est bien connu de l'Homme. Ce dernier l'a exploité et l'exploite intensément depuis des années pour fabriquer des munitions et obus, des batteries, des canalisations, de la peinture, des filtres de cigarette, etc...[29-32] L'impact environnemental des PSCs estimé n'est cependant pas plus néfaste que celui du PV-Si, malgré la présence de Plomb.[17] Cela s'explique en partie par l'infime quantité de matière Pérovskite déposée en couche mince (quelques centaines de nanomètres). Cette faible présence de Plomb élimine tout de même la possibilité d'une future commercialisation au grand public, mais n'exclut pas la création de sites clos de production d'électricité.

Le deuxième problème majeur est la faible durée de vie des PSCs, principalement due à la forte sensibilité du matériau Pérovskite vis-à-vis de l'humidité dans l'air. Bien que la durée de vie des PSCs augmente fortement depuis 2009,[33] jusqu'à atteindre 10 000 heures de stabilité record (plus d'un an et un mois),[34] cela reste encore très en dessous de la durée de vie du PV-Si.

L'avenir des PSCs est donc étroitement lié aux progrès qui seront encore réalisés pour leur durée de vie. Les scientifiques exploitent actuellement plusieurs stratégies afin d'augmenter la stabilité des PSCs. L'une d'elles par exemple consiste à optimiser l'encapsulation des PSCs afin de limiter les effets dégradants de l'humidité et de l'oxygène présents dans l'air.[35]

---

26) Aslihan Babayigit, Anitha Ethirajan, Marc Muller and Bert Conings. "Toxicity of organometal halide perovskite solar cells". *Nature Materials* (2016), vol 15.

27) Site de l'INSERM. "Saturnisme, Intoxication au plomb."

28) Wikipédia. "Abondance des éléments dans la croûte terrestre".

29) Journal Le Monde. Article "Le poison de la guerre coule toujours à Verdun."

30) Site internet Paysage en Bataille. "Le lourd héritage des munitions de guerre".

31) Wikipédia. "Pollution induite par les munitions".

32) Santé Publique France. INPES. "Anatomie d'une cigarette".

33) Yang Yang and Jingbi You. "Make perovskite solar cells stable". *Nature* (2017), 544, 7649, 155-156.

34) G. Grancini, C. Rolda´n-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel & Mohammad Khaja Nazeeruddin. "One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering". *Nature Communications* (2017), volume 8, article number: 15684.

35) Rongrong Cheacharoen, Caleb C. Boyd, George F. Burkhard, Tomas Leijtens, James A. Raiford, Kevin A. Bush, Stacey F. Bent and Michael D. McGehee. "Encapsulating perovskite solar cells to withstand damp heat and thermal cycling". *Sustainable Energy Fuels* (2018), 2, 2398-2406.

Une autre méthode consiste à remplacer des composants, tels que l'électrode de contact ou les extracteurs de charge, par un homologue qui protège mieux la couche Pérovskite.[36,37,38] De manière général, la plupart de ces stratégies visent à optimiser le dispositif photovoltaïque sans modifier le matériau Pérovskite. En d'autres mots, la plupart de ces stratégies concernent l'ingénierie de la cellule solaire.

En revanche, l'ingénierie du matériau Pérovskite est beaucoup moins répandue. Elle concerne pleinement le contenu de ce manuscrit de thèse intitulé "Pérovskites Halogénées pour l'électronique". Cette thèse s'applique à améliorer la stabilité du matériau Pérovskite utilisé en PSCs par la voie de la chimie des matériaux. Cela implique la recherche et la caractérisation de nouvelles phases Pérovskites, la réalisation d'études de stabilité sur ces nouveaux matériaux sous forme de films minces, ainsi que la fabrication de PSCs à base de ces nouvelles Pérovskites.

---

36) Haining Chen and Shihe Yang. "Carbon-Based Perovskite Solar Cells without Hole Transport Materials: The Front Runner to the Market?". *Adv. Mater.* (2017), 1603994.

37) Yanbo Wang, Youfeng Yue, Xudong Yang, and Liyuan Han. "Toward Long-Term Stable and Highly Efficient Perovskite Solar Cells via Effective Charge Transporting Materials". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1800249.

38) Jiangzhao Chen and Nam-Gyu Park. "Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells". *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 25, 14039-14063.

1] Définition et état de l'art des Pérovskites.

Avant de développer le sujet des PSCs, il est expliqué dans cette partie la provenance du terme "Pérovskite", la définition d'une Pérovskite, l'historique de la famille des Pérovskites jusqu'à nos jours, ainsi qu'une description plus développée à propos des Pérovskites halogénées, lesquelles concernent directement le contenu de cette thèse.

1.a) Découverte et définition.

La première Pérovskite n'est pas récente, elle fut découverte par *A. B. Kemmerer*, lors d'une expédition en 1839 dans les montagnes russes de l'Oural, et plus précisément dans la mine d'Achmatovsk. Elle fut ensuite étudiée, toujours en 1839, par le minéralogiste allemand *Gustav Rose (1798-1873)*. Cette première Pérovskite est un minéral, de formule $CaTiO_3$, possédant une morphologie cubique et un aspect gris métallique (**Figure 3a**). *Gustav Rose* dédia la découverte de ce minéral à l'homme d'état et minéralogiste russe *Lev Alexeïevitch Perovski (1792-1856)*, d'où provient finalement l'appellation "Pérovskite".[39]

Par la suite, les découvertes de nombreux autres oxydes de formulation ABO_3 (tels que $SrTiO_3$, $KTaO_3$, $BaSnO_3$, etc...), isotructuraux à $CaTiO_3$, ont engendré la "famille Pérovskite", constituée à l'époque uniquement d'oxydes inorganiques. Ce n'est qu'en 1957 que la structure de $CaTiO_3$ fut confirmée, par la première analyse aux rayons X sur monocristal.[40]

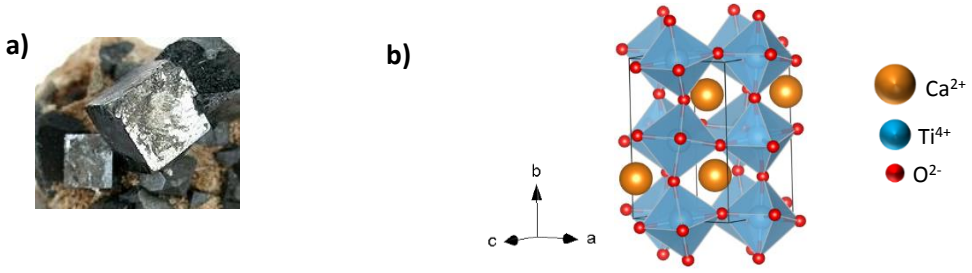


Figure 3. a) *Photographie du minéral $CaTiO_3$.* ***b)*** *Vue de la structure cristalline de $CaTiO_3$.*

La structure de $CaTiO_3$ est très importante, elle est la base de la définition d'une Pérovskite. $CaTiO_3$ cristallise dans la symétrie orthohombique (a=5.367 Å, b=7.644 Å, c= 5.444 Å, groupe d'espace Pcmn).[40] $CaTiO_3$ possède un réseau tridimensionel (3D) anionique TiO_3^{2-} constitué d'octaèdres TiO_6 liés par sommets dans les trois directions de l'espace (octaèdres en bleu, **Figure 3b**). Les cations Ca^{2+} sont localisés dans les espaces vacants formés par 8 cotaèdres TiO_6, neutralisant la charge négative du réseau TiO_3^{2-}.

---

39) Rose Gustav. "De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur, scripsit". *Ann. Phys.* (1839), 48, 558.

40) H. F. Kay and P. C. Bailey. "Structure and Properties of $CaTiO_3$". *Acta Cryst.* (1957), 10, 219.

Ainsi, de manière générale une Pérovskite possède la formulation AMX_3 (principalement avec A un cation $^{+1}$ ou $^{+2}$, M un métal $^{+2}$ ou $^{+4}$, et X un anion $^{-1}$ ou $^{-2}$), et présente une structure type $CaTiO_3$, c'est à dire un réseau 3D anionique MX_3 constitué d'ocaèdres MX_6 liés par sommets, où les cations "A" sont situés entres ces octaèdres pour neutraliser le réseau. Il est important de souligner que ces octaèdres MX_6 sont liés par partage de sommets, et non d'arêtes ou de faces. Dans le cas contraire, le matériau résultant d'un non-partage de sommets ne peut pas être appelé Pérovskite.

1.b) Histoire des Pérovskites: de la découverte de $CaTiO_3$ à aujourd'hui.

Depuis 1839, la famille des Pérovskites s'est grandement développée, en particulier à partir des années 1940. Que ce soit par l'exploration ou par la synthèse, de nombreuses autres Pérovskites ainsi que leurs propriétés ont été découvertes. En voici certaines d'entre-elles (résumé chronologique, **Figure 4**).

Sans toutes les citer, les Pérovskites type $CaTiO_3$ telles que $BaTiO_3$, $NaNbO_3$, $PbTiO_3$, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT), ou bien $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbTiO_3$ et $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbTiO_3$ (PZN-PT et PMN-PT), ont été découvertes entre 1940 et 2000. Ces Pérovskites sont des oxydes inorganiques possédant des propriétés remarquables en ferroélectricité, piézoélectricité, ou pyroélectricité. $BaTiO_3$ reste de nos jours une référence en ferroélectricité. Les céramiques PZT, PZN-PT et PMN-PT ont été et sont utilisées dans des usages industriels tels que l'optique adaptative pour l'astronomie, ainsi que divers capteurs et actionneurs.[41-45]

En 1949, est rapportée pour la première fois une Pérovskite oxyde bidimensionnelle (2D), nommée Aurivilius, de formule $Bi_4Ti_3O_{12}$.[46] Par la suite, d'autres Pérovskites 2D Aurivilius ont été répertoriées, de formulation générale $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$ (A = cation inorganique, B = cation métallique), révélant des propriétés ferroélectriques, comme leurs homologues 3D, ainsi qu'une conductivité ionique élevée.[47]

---

41) Bernard PIRE, Yves GAUTIER, « PÉROVSKITES », Encyclopædia Universalis [en ligne].

42) Catherine Elissalde. "Céramiques perovskites ferroélectriques: relaxations diélectriques en large bande de fréquence (102-109 Hz)". Université Sciences et Technologies, Bordeaux, 1994. HAL Id: tel-00137622.

43) V. V. Lemanov. "Improper ferroelastic $SrTiO_3$ and what we know today about its properties". *Ferroelectrics* (2002), 265:1, 1-21.

44) J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, Ph. Papet, C. Bousquet, L. Konczewicz, F. A. Gorelli, and S. Hull. "Pressure tuning of the morphotropic phase boundary in piezoelectric lead zirconate titanate". *Physical Review B* (2004), 70, 014108.

45) Jie Chen and Rajesh Panda. "Review: Commercialization of Piezoelectric Single Crystals for Medical Imaging Applications". *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* (2005), pp. 235-240.

46) Bengt Aurivilius. "Mixed Bismuth oxides with layer lattices: structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$". *Arkiv.Kemi* (1949), 1, 58, 499-512.

47) Kurt R. Kendall, Carlos Navas, Julie K. Thomas, and Hans-Conrad zur Loye. "Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases". *Chem. Mater.* (1996), 8, 642-649.

D'un point de vue structural, les Pérovskites 2D Aurivilius résultent du concept de réduction de dimensionnalité, lequel consiste à interrompre la continuité du réseau Pérovskite 3D [BO_3] selon une dimension, en séparant "n" couches Pérovskites $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$ par des couches non Pérovskites $(Bi_2O_2)^{2+}$.
En 1957 et 1981, sont rapportées deux autres séries de Pérovskites oxydes 2D : les séries Ruddlesden-Popper et Dion-Jacobson.[48,49] La série Ruddlesden-Popper (1957) concerna les Pérovskites 2D de formulation A'_2BO_4, avec A'=cation^{+2}, et B =métal^{+4}, où les couches Pérovskites $(BO_4)^{4-}$ sont séparées par les cations espaceurs A'. La série Dion-Jacobson (1981) est quasi-similaire à la série Ruddlesden-Popper, à la différence que les couches inorganiques Pérovskites sont parfaitement alignées les unes aux autres. Le principe de réduction de dimensionnalité ainsi que les séries Ruddlesden-Popper et Dion-Jacobson sont évoqués plus en détails dans la **partie 2.c** de cette **introduction générale**.

Le développement des Pérovskites ne s'est pas restreint aux oxydes inorganiques 3D et 2D, avec entre autres les Pérovskites halogénées. Dès 1884, est rapportée la synthèse de la première Pérovskite halogénée $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$.[50] Cette dernière, bien que sa structure cristalline fut résolue plus tard, est une Pérovskite hybride halogénée 2D. L'appellation "hybride" provient de "hybride organique-inorganique", du fait que les cations espaceurs A' sont, dans ce cas, des cations organiques.
En 1893, les synthèses des premières Pérovskites inorganiques halogénées 3D $CsPbX_3$ sont publiées (avec X = I^-, Br^-, Cl^-).[51] Cependant, ce n'est qu'en 1957 et 1958 que les structures et la propriété de photoconductivité de ces Pérovskites $CsPbX_3$ ont été révélées.[52,53] En 1978, ce sont les premières Pérovskites 3D hybrides halogénées $(CH_3NH_3)PbX_3$ (avec X = I^-, Br^-, Cl^-) qui sont publiées.[54] Cette fois-ci l'appellation hybride provient du fait que le petit cation, situé entre les octaèdres du réseau Pérovskite 3D $[PbX_3]^-$, est organique ($CH_3NH_3^+$). Les Pérovskites halogénées se sont amplement développées à partir des années 1990. Leurs propriétés ont intéressé le monde scientifique, et elles continuent de le surprendre de

---

48) S. N. Ruddlesden and P. Popper. "New compounds of the K_2NiF_4 type". *Acta Cryst.* (1957), 10, 538-539.

49) Michel Dion, Marcel Ganne et Michel Tournoux. "Nouvelles familles de phase $M^IM_2^{II}Nb_3O_{10}$ à feuillets Pérovskites". Mat. Res. Bull. (1981), 16, 1429-1435.

50) Matthew D. Smith, Bridget A. Connor, and Hemamala I. Karunadasa. "Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites". *Chemical Review* (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00477

51) H. L. Wells. "Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide". *Zeitschrift für anorganische Chemie* (1893), 3, 1, 195-210.

52) Chr. Kn. Moller."A Phase Transition in Cæsium Plumbochloride". *Nature* (1957), 180, 981-982.

53) Chr. Kn. Moller."Crystal structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides". *Nature* (1958), 182, 1436.

54) Dieter Weber. "$CH_3NH_3PbX_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure". *Zeitschrift für Naturforschung B* (1978), 33, 12, 1443-1445.

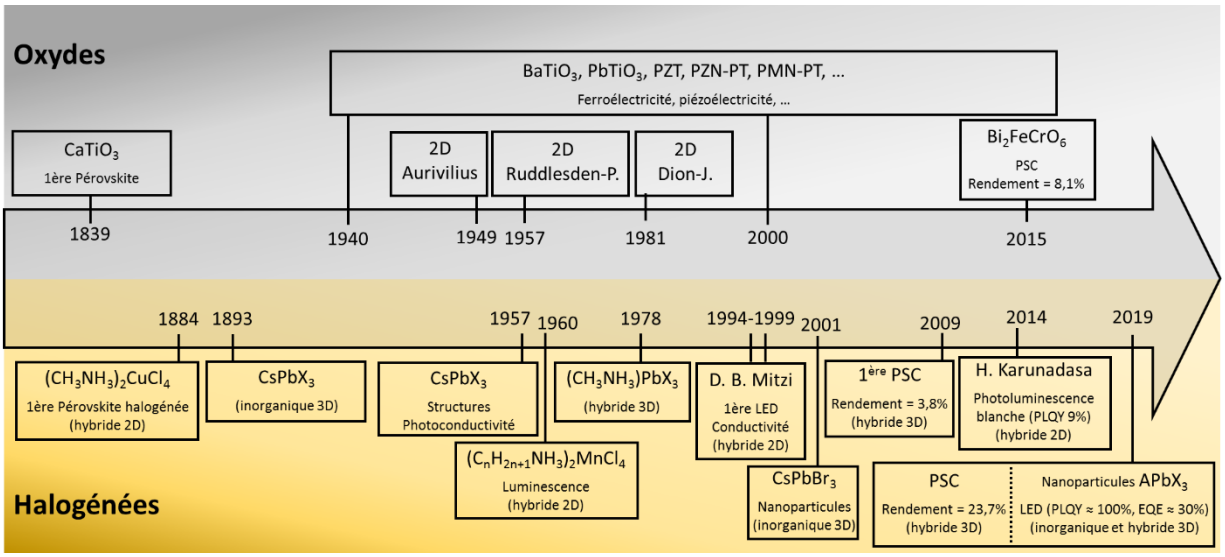


Figure 4. *Chronologie du développement de certaines Pérovskites oxydes et halogénées.*

nos jours. Dans les années 1960, les Pérovskites hybrides halogénées 2D $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$ ont révélé pour la première fois la propriété de luminescence.[50,55] En 1999, David B. Mitzi *et al.* ont rapporté la première diode électroluminescente (LED), à température ambiante, à base de Pérovskite hybride halogénée 2D, avec 0,11% rendement.[56] Durant la même période, David B. Mitzi *et al.* ont démontré les conductivités électroniques remarquables des Pérovskites hybrides halogénées 2D à base d'étain, employées dans des transistors à effet de champ.[57,58,59] En 2001 est rapportée la première synthèse de nanoparticules de $CsPbBr_3$.[60] Depuis, les nanoparticules des Pérovskites halogénées 3D $CsPbX_3$, $(CH_3NH_3)PbX_3$, et $(HC(NH_2)_2)PbX_3$ sont devenues des références, en particulier dans les domaines de la

---

55) W.D. van Arnstel and L.J. de Jongh. "Magnetic measurements on $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$, a quasi two-dimensional heisenberg antiferromagnet". *Solid State Communications* (1972), 11, 1423-1429.

56) Konstantinos Chondroudis and David B. Mitzi. "Electroluminescence from an Organic-Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers". *Chem. Mater.* (1999), 11, 3028-3030.

57) D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy. "Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure". *Nature* (1994), 369, 467-469.

58) D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, A. M. Guloy. "Conducting Layered Organic-Inorganic Halides Containing (110)-Oriented Perovskite Sheets". *Science* (1995), 267, 5203, 1473-1476.

59) C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos. "Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors". *Science* (1999), 286, 5441, 945-947.

60) R. Aceves, V. Babin, M. Barboza Flores, P. Fabeni, A. Maaroos, M. Nikl, K. Nitsch, G.P. Pazzi, R. Perez Salas, I. Sildos, N. Zazubovich, S. Zazubovich. "Spectroscopy of $CsPbBr_3$ quantum dots in CsBr : Pb crystals". *Journal of Luminescence* (2001), 93, 1, 27-41.

photoluminescence et de l'électroluminescence. Ces nanoparticules atteignent des rendements quantiques de photoluminescence (PLQY) proche de 100%, présentent des spectres d'émission étroits, et permettent la fabrication de LEDs aux rendements quantiques externes (EQE) proches de 30%.[61-67]

En 2014, H. Karunadasa *et al.* ont rapporté une forte photoluminescence blanche (PLQY = 9%), émise à température ambiante, par la Pérovskite hybride halogénée 2D (EDBE)$PbBr_4$ (avec EDBE =2,2'-{ethylenedioxy}bis{ethylammonium}). Cette fois, l'émission provient d'un monocristal de taille macroscopique.[68]

Les propriétés ferroélectriques des Pérovskites oxydes, ou photo-électroniques des Pérovskites halogénées, citées précédemment, ont fortement intéressé les scientifiques et industriels durant toutes ces années, mais rien de comparable à la recherche intensive menée sur les Pérovskites depuis la récente découverte de leur potentiel photovoltaïque. En 2009, T. Miyasaka *et al.* ont réalisé la première cellule solaire Pérovskite (PSC), atteignant 3,8% de rendement.[18] Cette PSC était à base de la Pérovskite hybride

---

61) Maksym V. Kovalenko, Loredana Protesescu, Maryna I. Bodnarchuk. "Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals". *Science* (2017), 358, 745-750.

62) Ying Liu, Fei Li, Quanlin Liu, and Zhiguo Xia. "Synergetic Effect of Postsynthetic Water Treatment on the Enhanced Photoluminescence and Stability of $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals". *Chem. Mater.* (2018), 30, 19, 6922-6929.

63) Vladimir S. Chirvony, Soranyel González-Carrero, Isaac Suárez, Raquel E. Galian, Michele Sessolo, Henk J. Bolink, Juan P. Martínez-Pastor, and Julia Pérez-Prieto. "Delayed Luminescence in Lead Halide Perovskite Nanocrystals". *J. Phys. Chem. C* (2017), 121, 24, 13381-13390.

64) Nathaniel J. L. K. Davis, Francisco J. de la Peña, Maxim Tabachnyk, Johannes M. Richter, Robin D. Lamboll, Edward P. Booker, Florencia Wisnivesky Rocca Rivarola, James T. Griffiths, Caterina Ducati, S. Matthew Menke, Felix Deschler, and Neil C. Greenham. "Photon Reabsorption in Mixed $CsPbCl_3$:$CsPbI_3$ Perovskite Nanocrystal Films for Light-Emitting Diodes". *J. Phys. Chem. C* (2017), 121, 7, 3790-3796.

65) Kebin Lin, Jun Xing, Li Na Quan, F. Pelayo García de Arquer, Xiwen Gong, Jianxun Lu, Liqiang Xie, Weijie Zhao, Di Zhang, Chuanzhong Yan, Wenqiang Li, Xinyi Liu, Yan Lu, Jeffrey Kirman, Edward H. Sargent, Qihua Xiong & Zhanhua Wei. "Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent". *Nature* (2018), 562, 245-248.

66) Takayuki Chiba, Yukihiro Hayashi, Hinako Ebe, Keigo Hoshi, Jun Sato, Shugo Sato, Yong-Jin Pu, Satoru Ohisa and Junji Kido. "Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices". *Nature Photonics* (2018), 12, 681-687.

67) Shu-Wen Dai, Bo-Wei Hsu, Chien-Yu Chen, Chia-An Lee, Hsiao-Yun Liu, Hsiao-Fang Wang, Yu-Ching Huang, Tien-Lin Wu, Arumugam Manikandan, Rong-Ming Ho, Cheng-Si Tsao, Chien-Hong Cheng, Yu-Lun Chueh, and Hao-Wu Lin. "Perovskite Quantum Dots with Near Unity Solution and Neat-Film Photoluminescent Quantum Yield by Novel Spray Synthesis". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1705532.

68) Emma R. Dohner, Adam Jaffe, Liam R. Bradshaw, and Hemamala I. Karunadasa. "Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2014), 136, 13154-13157.

halogénée 3D (CH_3NH_3)PbI_3, laquelle deviendra rapidement la référence dans ce domaine. Aujourd'hui, les rendements dépassent régulièrement le seuil de 20% (rendement record de 23,7%), avec des dispositifs de surface inférieure à 1 cm^2.[13] Certaines Pérovskites oxydes 3D sont également employées en PSCs, elles montrent un rendement record de 8,1% actuellement.[69] Plus de détails sur les PSCs, **partie 3** de cette **introduction générale**.

Il est important de mentionner que de nombreuses autres Pérovskites existent, telles que les Pérovskites chalcogénures ($CaTiS_3$, $BaZrS_3$, $CaZrSe_3$, ...),[70,71] ou bien les "double-Pérovskites" à valences mixtes ($CsAu^{I}Au^{III}Cl_6$, $Cs_2AgBiBr_6$, ...).[50,72]

Par la suite, seules les Pérovskites halogénées appliquées dans les PSCs seront développées.

---

69) R. Nechache, C. Harnagea, S. Li, L. Cardenas, W. Huang, J. Chakrabartty and F. Rosei. "Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells". *Nature Photonics* (2015), 9, 61-67.

70) Abraham Clearfield. "The Synthesis and Crystal Structures of some Alkaline Earth Titanium and Zirconium Sulfides". *Acta Cryst.* (1963), 16, 134-142.

71) Yi-Yang Sun, Michael L. Agiorgousis, Peihong Zhang, and Shengbai Zhang. "Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics". *Nano Lett.* (2015), 15, 1, 581-585.

72) Laura Schade, Adam D. Wright, Roger D. Johnson, Markus Dollmann, Bernard Wenger, Pabitra K. Nayak, Dharmalingam Prabhakaran, Laura M. Herz, Robin Nicholas, Henry J. Snaith, and Paolo G. Radaelli. "Structural and Optical Properties of $Cs_2AgBiBr_6$ Double Perovskite". *ACS Energy Lett.* (2019), 4, 299-305.

2] Pérovskites halogénées (PHs).

Les PHs 3D possèdent la formulation générale AMX_3, avec les compositions majoritaires suivantes: A = cation {K^+, Rb^+, Cs^+, $CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$}, M = cation métallique {Cd^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}}, et X = anion halogénure {I^-, Br^-, Cl^-, F^-}.[50,73] Elles peuvent donc être inorganiques ou hybrides organique-inorganique, et peuvent également subir une réduction de dimensionnalité, conduisant aux PHs 2D, 1D, ou 0D. Cette thèse, axée sur le photovoltaïque Pérovskite, concerne spécifiquement les PHs 3D et 2D de type halogénoplombates.

2.a) Halogénoplombates.

Les PHs les plus répandues et les plus efficaces dans le domaine du photovoltaïque sont à base de A = {Cs^+, $CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$}, M = {Pb^{2+}}, et X = {I^-}. Ces PHs 3D se résument donc aux trois PHs iodoplombates bien connues: le composé inorganique $CsPbI_3$, et les composés hybrides organique-inorganique $(CH_3NH_3)PbI_3$ (abrégé MAPI, avec $MA^+ = CH_3NH_3^+$) et $(HC(NH_2)_2)PbI_3$ (abrégé FAPI, avec $FA^+ = HC(NH_2)_2^+$).[74] Ces trois Pérovskites iodoplombates possèdent un spectre d'absorption qui recouvre entièrement le domaine du visible,[75] faisant d'elles les PHs les plus adaptées pour récolter la lumière du soleil, et donc les plus performantes en PSCs. Quelques PSCs à base des homologues bromoplombates $CsPbBr_3$, $FAPbBr_3$ et $MAPbBr_3$, ont tout de même été rapportées.[76-79] Bien que plus résistantes vis-à-vis de l'humidité dans l'air,

---

73) Bayrammurad Saparov and David B. Mitzi. "Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design". *Chem. Rev.* (2016), 116, 4558-4596.

74) Alexander D. Jodlowski, Daily Rodríguez-Padrón, Rafael Luque, and Gustavo de Miguel. "Alternative Perovskites for Photovoltaics". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1703120.

75) Mauricio E. Calvo. "Materials chemistry approaches to the control of the optical features of perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 20561-20578.

76) Pankaj Yadav, Mohammad Hayal Alotaibi, Neha Arora, M. Ibrahim Dar,Shaik Mohammed Zakeeruddin, and Michael Grätzel. "Influence of the Nature of A Cation on Dynamics of Charge Transfer Processes in Perovskite Solar Cells". *Adv. Funct. Mater.* (2018), 28, 1706073.

77) Xiaowen Hu, Xiao-Fang Jiang, Xiaobo Xing, Li Nian, Xiaoyang Liu, Rong Huang, Kai Wang, Hin-Lap Yip, and Guofu Zhou. "Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells With Large Open-Circuit Voltage of 1653mV Through Interfacial Engineering". *Sol. RRL* (2018), 2, 1800083.

78) Guoqing Liao, Yuanyuan Zhao, Jialong Duan, Haiwen Yuan, Yudi Wang, Xiya Yang, Benlin He and Qunwei Tang. "Enhanced charge extraction with all-carbon electrodes for inorganic CsPbBr3 perovskite solar cells". *Dalton Trans.* (2018), 47, 15283-15287.

79) Haining Chen, Xiaoli Zheng, Qiang Li, Yinglong Yang, Shuang Xiao, Chen Hu, Yang Bai, Teng Zhang, Kam Sing Wong and Shihe Yang. "An amorphous precursor route to the conformable oriented crystallization of $CH_3NH_3PbBr_3$ in mesoporous scaffolds: toward efficient and thermally stable carbon-based perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2016), 4, 12897-12912.

ces bromoplombates possèdent un spectre d'absorption réduit par rapport aux iodoplombates, ce qui diminue grandement les rendements des cellules solaires (autour de 10%).[76-79] En effet, lorsque l'halogénure I^- est substitué par Br^-, un fort déplacement hypsochrome (blue-shift) de 800 à 530 nm est observé. Ce blue-shift est encore plus prononcé lorsque l'halogénure I^- est substitué par Cl^- (shift de 800 à 400 nm), excluant ainsi l'utilisation des chloroplombates en PSCs.[75] Il est toute fois possible de substituer partiellement l'halogénure I^- par Br^- (ou Cl^-), permettant ainsi d'ajuster aisément les propriétés optiques par un contrôle précis de la composition en halogénures. Cette modulabilité des propriétés optiques des Pérovskites halogénoplombates sur toute la gamme du visible (**Figure 5**) est très exploitée, en particulier dans le domaine de l'électroluminescence.[61] En PSCs, l'utilisation de PHs à halogénures mixtes telles $APbI_{3-x}Br_x$ ou $APbI_{3-x}Cl_x$ est également très fréquente, car la présence en faible quantité de Br^- ou Cl^- permet d'améliorer la qualité cristalline et la stabilité des couches minces employées en PSCs, tout en conservant une large absorbance du domaine du visible.[80,81]

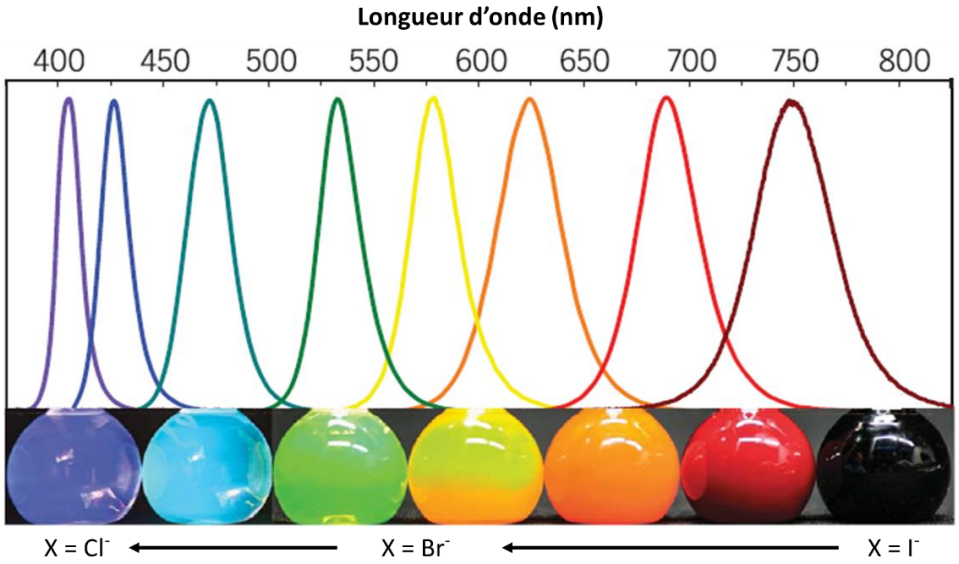


Figure 5. *Photographie (sous UV et sous la lumière du jour) et spectre d'émission de nanoparticules des PHs $APbX_3$ en fonction de la composition en halogénure. Figure provenant de la référence [61].*

---

80) Holly F. Zarick, Naiya Soetan, William R. Erwin and Rizia Bardhan. "Mixed halide hybrid perovskites: a paradigm shift in photovoltaics". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 5507-5537.

81) Lingfeng Li, Peng Zhou, Jing Li, Yanping Mo, Wenchao Huang, Junyan Xiao, Wei Li, Zhiliang Ku, Jie Zhong, Yong Peng, Yi-Bing Cheng and Fuzhi Huang. "Suppressed hysteresis and enhanced performance of triple cation perovskite solar cell with chlorine incorporation". *J. Mater. Chem. C* (2018), 6, 13157-13161.

Le composé phare des PSCs est le MAPI, lequel est thermodynamiquement stable à température ambiante, en comparaison à ses homologues FAPI et $CsPbI_3$.[82] Le MAPI cristallise dans une symétrie cubique (a = 6,391 Å) au delà de 57°C (330 Kelvin),[83] et dans une symétrie tétragonale (a = 8,896 Å, c = 12,637 Å) à température ambiante.[84] Il présente également une troisième phase encore moins symétrique (orthorhombique) en dessous de -113 °C (160 Kelvin).[83] Ces trois phases polymorphes possèdent un réseau inorganique PbI_3^- issu d'un partage de sommets des octaèdres PbI_6 dans les trois directions de l'espace (exemple avec la structure cubique, **Figure 6**, octaèdres représentés en gris). Quant aux cations organiques MA^+ (en bleu) ils sont situés dans les espaces vacants formés par les octaèdres et neutralisent le réseau. Ces trois phases sont donc Pérovskites, à la seule différence que le réseau inorganique présente de légères inclinaisons en symétrie tétragonale et de fortes inclinaisons en symétrie orthorhombique, alors que celui-ci est parfaitement régulier en symétrie cubique.[85]

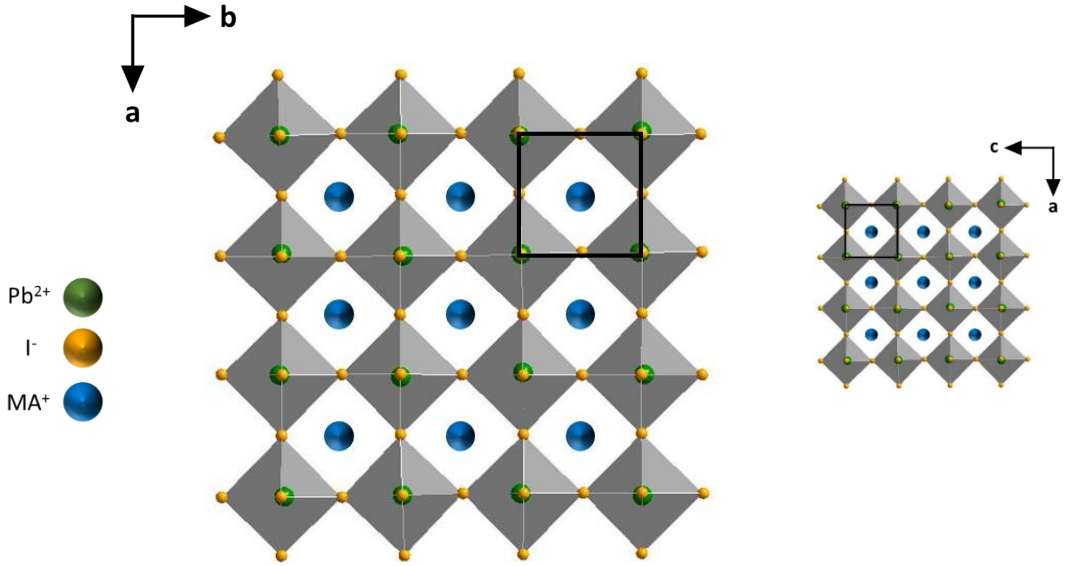


Figure 6. *Représentations de la structure cristalline cubique du composé MAPI selon l'axe c et l'axe b (maille cubique représentée en traits noirs).*

---

82) Zhen Li, Mengjin Yang, Ji-Sang Park, Su-Huai Wei, Joseph J. Berry, and Kai Zhu. "Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys". *Chem. Mater.* (2016), 28, 284-292.

83) H. Mashiyama, Y. Kurihara, and T. Azetsu. "Disordered Cubic Perovskite Structure of $CH_3NH_3PbX_3$ (X=Cl, Br, I)". *Journal of the Korean Physical Society* (1998), 32, S156-S158.

84) Yangyang Dang, Yang Liu, Youxuan Sun, Dongsheng Yuan, Xiaolong Liu, Weiqun Lu, Guangfeng Liu, Haibing Xia and Xutang Tao. "Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $CH_3NH_3PbI_3$". *CrystEngComm* (2015), 17, 665-670.

85) P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas & M. K. Crawford. "Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide". *Scientific Reports* (2016), 6, Article number: 35685.

2.b) Facteur de tolérance de Goldschmidt.

La famille des PHs ne recense que quelques composés AMX_3. En effet, le réseau inorganique MX_3^- impose un choix très restreint du monocation A^+. L'espace formé par 8 octaèdres MX_6 est limité, seul un monocation suffisamment petit peut satisfaire cette contrainte stérique. De plus, ce monocation A^+ doit suffisamment interagir avec les halogénures X^- afin de stabiliser efficacement le réseau MX_3^-. Dans le cas de monocations inorganiques, les ions alcalins tels que Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ peuvent satisfaire ces conditions. Dans le cas de monocations organiques, la présence d'une fonction ammonium est nécessaire, car les hydrogènes portés par la fonction ammonium peuvent interagir efficacement avec les Halogénures à proximité. Cette condition supplémentaire restreint le choix à seulement une dizaine de monocations organiques, tels que MA^+.[73] L'unité cubique AMX_3 se constitue de 8 ions M^{2+} (aux sommets), 12 ions X^- (aux arêtes), et 1 ion A^+ situé au centre de l'unité et confiné entre 4 ions X^- dans le plan (0 0 1/2) (**Figure 7**). En considérant les ions A^+, M^{2+}, et X^- comme des sphères rigides, V. M. Goldschmidt proposa en 1926 un facteur de tolérance (t) qui repose sur la relation trigonométrique suivante: $t = \{R_A+R_X\} / \{(R_M+R_X).\sqrt{2}\}$ avec R_A, R_M, R_X, les rayons ioniques de A^+, M^{2+}, et X^-.[86,87]

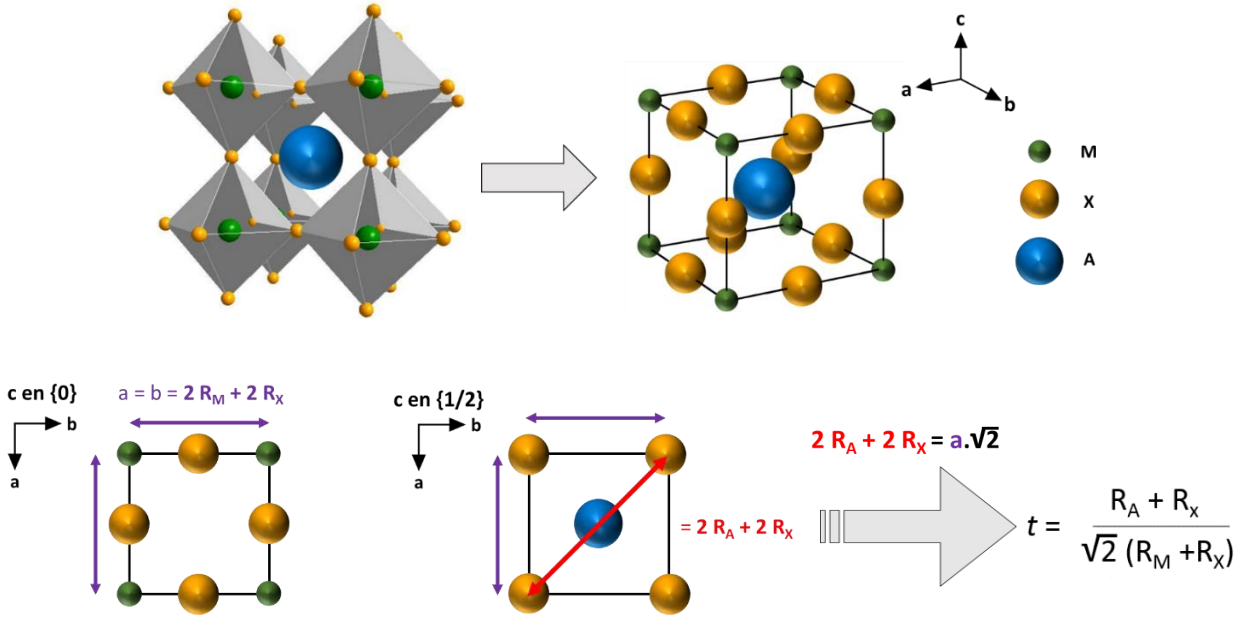


Figure 7. *Représentations de l'unité cubique AMX_3 expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques de A (R_A), M (R_M), et X (R_X) et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.*

---

86) V. M. Goldschmidt. "Die Gesetze der Krystallochemie". *Naturwissenschaften* (1926), 14, 21, 477-478.

87) S. Burger, M. G. Ehrenreich and G. Kieslich. "Tolerance factors of hybrid organic–inorganic perovskites: recent improvements and current state of research". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 21785-21793.

Ce facteur de Goldschmidt est empiriquement compris entre $0,8 \leq t \leq 1,0$ pour les PHs recensées.[73] Il est un outil mathématique simple mais très efficace pour prédire quels monocations A^+ peuvent stabiliser la phase Pérovskite AMX_3. En considérant les rayons ioniques R_{Pb} = 1,19 Å et R_I = 2,20 Å du Plomb et de l'Iode chez les iodoplombates $APbI_3$, le rayon ionique du monocation A^+ selon le facteur de Goldschmidt doit être compris entre 1,64 Å ≤ R_A ≤ 2,59 Å. Les rayons ioniques sphériques des monocations Cs^+ / MA^+ / FA^+ ont été estimés à 1,67 Å / 2,17 Å / 2,53 Å respectivement,[73] et ces trois cations ont été les seuls à pourvoir stabiliser la phase Pérovskite $APbI_3$. Dans le domaine des Pérovskites, le facteur de tolérance de Goldschmidt est incontournable. C'est un outil qui a conditionné les choix des scientifiques pendant des dizaines d'années dans la recherche de nouvelles phases Pérovskites AMX_3.

2.c) Principe de réduction de dimensionnalité.

Mentionné précédemment en **partie 1.b**, la diversité des PHs ne se limite pas aux halogénées 3D AMX_3. L'utilisation de cations organiques R-NH_3^+, de tailles trop importantes selon le facteur de Goldschmidt, a mené à la découverte des PHs 2D, voir même 1D et 0D. Ne pouvant s'incorporer dans le réseau inorganique MX_3^- pour des raisons stériques, ces grands cations A'^+ engendrent une réduction de dimensionnalité du réseau. Par intercalation, ces cations séparent le réseau 3D selon une ou plusieurs dimension(s), formant ainsi des domaines 2D/1D/0D de ce réseau Pérovskite, lesquels sont confinés par les cations A'^+, nommés "espaceurs" (**Figure 8**).[88]

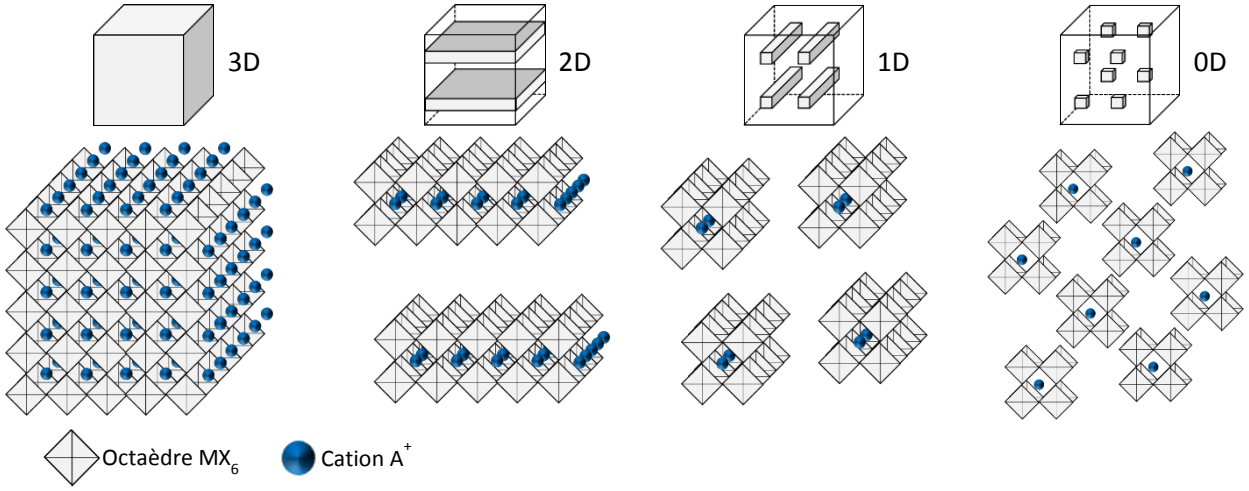


Figure 8. *Représentations des structures 3D, 2D, 1D, et 0D, des PHs (afin d'alléger la figure, les cations "espaceurs" ne sont pas représentés).*

---

88) Claudine Katan, Nicolas Mercier, and Jacky Even. "Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors". *Chem. Rev.* (2019), 119, 5, 3140-3192.

Les cations espaceurs recensés dans la littérature sont en grande majorité de type phenylethylammonium ou alkylammonium.[89,90] La plupart de ces cations organiques ne sont donc pas conducteurs, par conséquent la dimensionnalité électronique de ces PHs 2D/1D/0D est réduite également.[73,88] Les PHs 2D sont les plus répandues et étudiées parmi les PHs à dimension réduite, grâce entre autres à leur excellente conductivité électronique dans le plan du réseau inorganique.[57-59,73] Du point de vue structural, les PHs 2D sont donc issues de la structure mère AMX_3, laquelle peut être clivée par les cations espaceurs selon les trois orientations cristallographiques (100), (110), et (111) (**Figure 9**). Les PHs 2D les plus nombreuses sont de type (100). Elles présentent des couches inorganiques 2D où les octaèdres se propagent dans le même plan, selon le plan <100>. Cette conformation est idéale pour le transport de charge.[57-59] Ces 2D (100) possèdent la formulation générale $(A')_2(A)_{n-1}[M_nX_{3n+1}]$, où A' est le monocation espaceur (ou 1/2 dication espaceur), et "n" un nombre entier positif correspondant au nombre de feuillets d'octaèdres dans la couche inorganique. Ces 2D (100) sont réparties en deux séries quasi-similaires: la série Ruddlesden-Popper et la série Dion-Jacobson.[91] La série Ruddlesden-Popper présente un décalage M—X d'une couche inorganique à une autre dans le plan perpendiculaire aux couches, alors qu'aucun décalage n'est observé pour la série Dion-Jacobson (voir **Figure 9**). Les PHs 2D (110) sont moins répandues que leurs homologues (100). Leurs couches inorganiques sont constituées d'octaèdres qui se propagent par alternance dans les directions <100> puis <110>, formant ainsi un réseau 2D en escalier. Leur formulation générale est $(A')_2(A)_m[M_nX_{3n+2}]$, où le symbole "m" est également un entier positif, mais il est strictement supérieur à 1. En effet, pour m=1, les PHs résultantes $(A')_2(A)[MX_5]$ sont de symétrie 1D. Quant-aux rares PHs 2D (111), de formulation $(A')_2(A)_{q-1}[M_qX_{3q+3}]$, leur couche inorganique est le résultat d'une propagation alternative des octaèdres dans les trois dimensions. Seuls des métaux trivalents (Sb^{3+}, Bi^{3+}) ont permis actuellement de stabiliser de telles phases 2D.[73,89] Bien que les PHs 2D (100), (110), et (111) soient largement majoritaires, d'autres PHs 2D exotiques existent. Parmi elles, certaines possèdent des couches inorganiques atypiques, issues d'une propagation alternative de 3x3, ou 4x4 octaèdres dans les dimensions <100> puis <110>, formant ainsi des structures non pas en escalier mais en forme de toit.[73,88]

---

89) Lingling Mao, Constantinos C. Stoumpos, and Mercouri G. Kanatzidis. "Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises". *J. Am. Chem. Soc.* (2019), 141, 3, 1171-1190.

90) Peng Gao, Abd Rashid Bin Mohd Yusoff & Mohammad Khaja Nazeeruddin. "Dimensionality engineering of hybrid halide perovskite light absorbers". *Nature Communications* (2018), 9, Article number: 5028.

91) Lingling Mao, Weijun Ke, Laurent Pedesseau, Yilei Wu, Claudine Katan, Jacky Even, Michael R. Wasielewski, Constantinos C. Stoumpos, and Mercouri G. Kanatzidis. "Hybrid Dion–Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 10, 3775-3783.

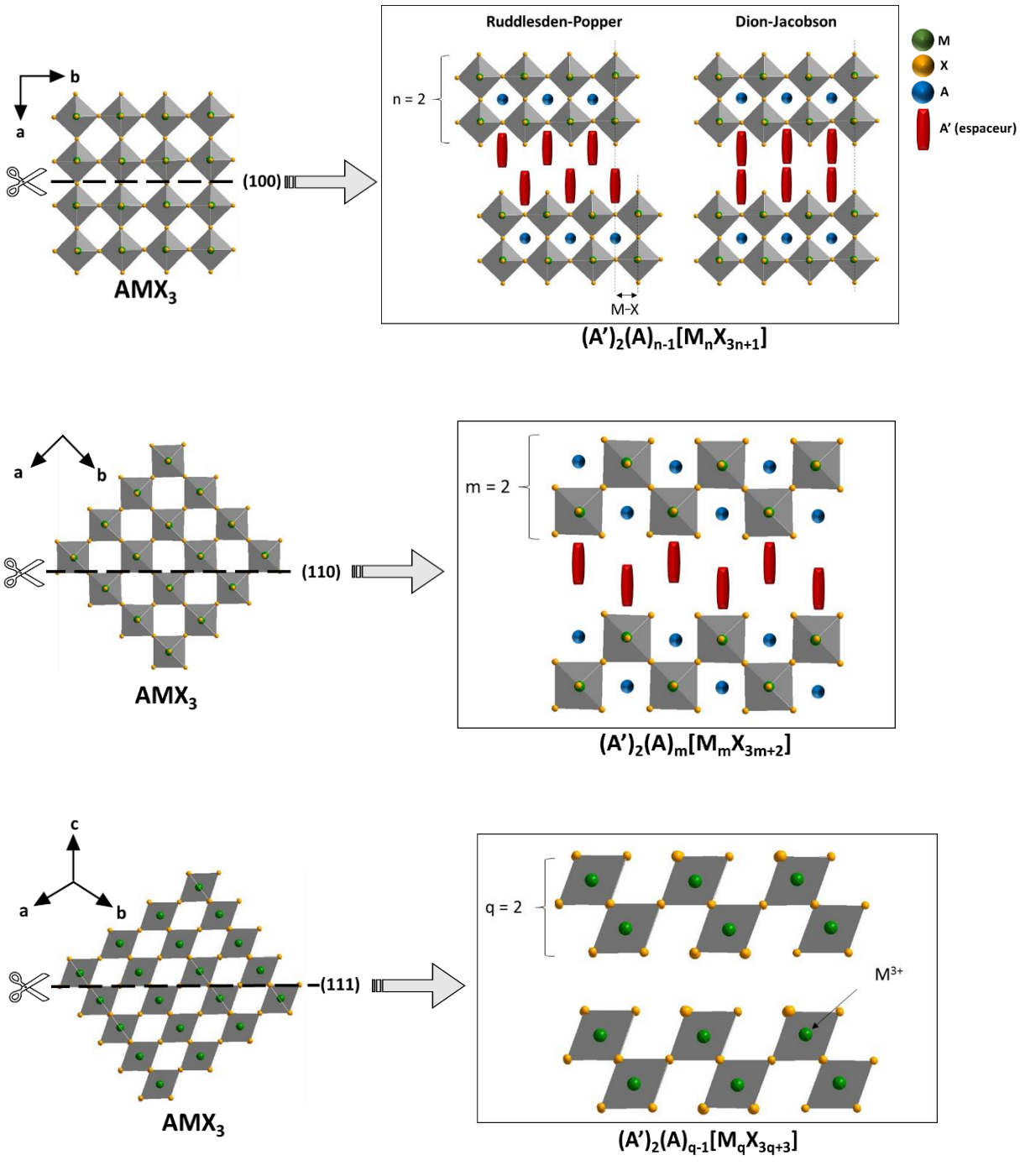


Figure 9. *Exemples de structures de PHs 2D type (100), (110), et (111).*

2.d) Propriétés et applications des halogénoplombates.

La forte popularité des PHs ces dernières années, en particulier des halogénoplombates, est due à leur utilisation dans de nombreuses applications telles que les PSCs, les LEDs, ou les photodetecteurs. De tels succès n'auraient pas été possibles sans les propriétés optoélectroniques remarquables de ces PHs.

Les 3D $APbX_3$ possèdent un coefficient d'absorption relativement élevé, 10^4 à 10^5 cm^{-1} pour le MAPI, avec des épaisseurs de films typiquement comprises entre 250 et 600 nm.[92-95] En comparaison, le coefficient d'absorption du MAPI est similaire à celui du Galium-Arsenic (GaAs), et un ordre de grandeur supérieur à celui du Silicium cristallin (Si-c).[92,95] De plus, l'absorption chez les PHs $APbX_3$ est aisément modulable entre 400 et 800 nm, allant jusqu'à recouvrir tout le domaine du visible pour le MAPI.[61,75]

La valeur de la constante diélectrique (ε) de ces PHs 3D est également élevée, ε = 70 pour les films minces MAPI de haute qualité.[73] Pour le Si-c la constante diélectrique est moindre, ε = 11,8.[96] Une telle valeur de ε confère au MAPI une énergie de liaison excitonique (E_{exc}) à température ambiante quasi nulle (E_{exc} = 2 meV).[73] Conséquence pour MAPI, les excitons (type Wannier)[73] photo-induits génèrent aisément des charges libres à température ambiante,[97] une propriété très appréciée pour le photovoltaïque.

De plus, ces porteurs de charge photo-induits ont des caractéristiques ambipolaires:

- Les mobilités des électrons (μ_e) et des trous (μ_h) dans un monocristal de MAPI sont estimées entre 20 et 160 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.[92-94] Pour un film polycristallin, ces mobilités varient entre 1 et 100 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ en fonction de la qualité cristalline et de l'épaisseur du film.[92] Bien que plus faibles que celles du Si-monocristallin (500 à 1500 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) ou du GaAs-monocristallin (400 à 8000 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$),[92-94] ces valeurs de mobilités sont tout de même respectables pour un semi-conducteur.

---

92) Thomas M. Brenner, David A. Egger, Leeor Kronik, Gary Hodes and David Cahen. "Hybrid organic–inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties". *Nature Reviews Materials* (2016), 1, Article number: 15007.

93) Valerio Adinolfi, Wei Peng, Grant Walters, Osman M. Bakr, and Edward H. Sargent. "The Electrical and Optical Properties of Organometal Halide Perovskites Relevant to Optoelectronic Performance". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1700764.

94) David A. Egger, Achintya Bera, David Cahen, Gary Hodes, Thomas Kirchartz, Leeor Kronik, Robert Lovrincic, Andrew M. Rappe, David R. Reichman, and Omer Yaffe. "What Remains Unexplained about the Properties of Halide Perovskites?". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1800691.

95) Fei Huang, Mengjie Li, Peter Siffalovic, Guozhong Cao and Jianjun Tian. "From scalable solution fabrication of perovskite films towards commercialization of solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2019), 12, 518-549.

96) K. Al Abdullaha, Faisal Al Alloushb, C. Salame. "Investigation of the monocrystalline silicon solar cell physical behavior after thermal stress by AC Impedance Spectra". *Energy Procedia* (2014), 50, 2014, 30-40.

97) Jacky Even, Laurent Pedesseau, and Claudine Katan. "Analysis of Multivalley and Multibandgap Absorption and Enhancement of Free Carriers Related to Exciton Screening in Hybrid Perovskites". *J. Phys. Chem. C* (2014), 118, 11566-11572.

- Malgré une mobilité plus faible que le Si et GaAs, les longueurs de diffusions des électrons (L_e) et des trous (L_h) sont relativement grandes, comprises entre 0,1 et 10 µm pour les films polycristallins de MAPI ou $MAPbI_{(3-x)}Cl_{(x)}$.[92,93,95] Ces fortes variations sont principalement dues à des tailles de grains pouvant varier entre 0,1 et 5 µm.[92,93,95] Néanmoins, grâce aux progrès réalisés dans les processus de déposition des films, ces dernières années la taille des grains est typiquement >1 µm, et les longueurs de diffusions sont régulièrement >1 µm. Pour un monocristal de MAPI de taille macroscopique, la longueur de diffusion des électrons et des trous est bien supérieure, et peut atteindre la valeur de 175 µm.[98] Une telle valeur surpasse le GaAs-monocristallin avec une longueur de diffusion comprise entre 1,6 et 7 µm, et se rapproche du Si-monocristallin avec 600-1000 µm.[92]
- Cette longueur de diffusion est en partie due au temps de vie (τ) élevé des transporteurs de charge chez ces PHs. L'exceptionnel faible taux de recombinaison non-radiatif[94] confère un temps de vie des électrons et des trous compris entre 0,1 et 1 µs pour les films polycristallins MAPI, avec en moyenne $\tau \approx 300$ ns.[92,99-103] Pour un monocristal macroscopique MAPI, le temps de vie peut atteindre 95 µs,[98] ce qui est nettement supérieur à celui du GaAs-monocristallin ($0,01 \leq \tau \leq 1$, µs) et un ordre de grandeur inférieur au Si ($\tau \approx 1000$ µs).[92] Le temps de vie élevé des PHs $APbX_3$ est d'autant plus surprenant puisque ces composés, contrairement au Si-monocristallin, ont été obtenus via un processus par voie liquide rapide (quelques secondes) et à basse température.[94]

---

98) Qingfeng Dong, Yanjun Fang, Yuchuan Shao, Padhraic Mulligan, Jie Qiu, Lei Cao, Jinsong Huang. "Electron-hole diffusion lengths >175 µm in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals". *Science* (2015), 347, 6225, 967-970.

99) Vladimir S. Chirvony, and Juan P. Martínez-Pastor. "Trap-Limited Dynamics of Excited Carriers and Interpretation of the Photoluminescence Decay Kinetics in Metal Halide Perovskites". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 4955-4962.

100) Qiwei Han, Yusong Bai, Jie Liu, Ke-zhao Du, Tianyang Li, Dong Ji, Yihao Zhou, Changyong Cao, Donghyeop Shin, Jie Ding, Aaron D. Franklin, Jeffrey T. Glass, Jinsong Hu, Michael J. Therien, Jie Liu and David B. Mitzi. "Additive engineering for high-performance room-temperature-processed perovskite absorbers with micron-size grains and microsecond-range carrier lifetimes". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 2365-2371.

101) Yicheng Zhao, Qi Li, Wenke Zhou, Yi Hou, Yao Zhao, Rui Fu, Dapeng Yu, Xin Liu, and Qing Zhao. "Double-Side-Passivated Perovskite Solar Cells with Ultra-low Potential Loss". *Sol. RRL* (2019), 3, 1800296.

102) David Kiermasch, Andreas Baumann, Mathias Fischer, Vladimir Dyakonov and Kristofer Tvingstedt. "Revisiting lifetimes from transient electrical characterization of thin film solar cells; a capacitive concern evaluated for silicon, organic and perovskite devices". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 629-640.

103) Jordan M. Snaider, Zhi Guo, Ti Wang, Mengjin Yang, Long Yuan, Kai Zhu, and Libai Huang. "Ultrafast Imaging of Carrier Transport across Grain Boundaries in Hybrid Perovskite Thin Films". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 1402-1408.

- Les masses effectives quasi-similaires de l'électron et du trou, issues d'une structure de bande favorable, sont relativement faibles. Pour le MAPI, elles sont typiquement comprises entre 0,10 et 0,15 m_e, ce qui est supérieur au GaAs (≈ 0,07 m_e) et inférieur au Si (≈ 0,20 m_e).[92,94,104,105]

La structure de bande des PHs $APbX_3$ est favorable en plusieurs points. Toujours en considérant le MAPI comme référence, le maximum de la bande de valence (VBM) résulte de l'hybridation anti-liante "sp" entre les orbitales "6s" du Plomb et "5p" de l'Iode, alors que le minimum de la bande de conduction (CBM) possède principalement un caractère "6p" du Plomb.[73,106,107] Étant donné que les orbitales 6s sont occupées, le MAPI exhibe une transition directe p-p de la bande interdite, expliquant en partie le fort coefficient d'absorption de ce composé.[73,92] En comparaison, le GaAs possède également une transition directe,[92] alors qu'elle est indirecte pour le Si.[108,109] Le cation A^+ ne contribue donc pas significativement aux états frontières des PHs $APbX_3$, par conséquent la bande interdite est gouvernée par les liaisons Pb-X des octaèdres PbX_6. Cependant, le cation A^+ peut imposer des distorsions au réseau inorganique PbX_3, et donc agir indirectement sur les états frontières.[107]

La valeur élevée de Z du Plomb (et de l'Iode pour MAPI) induit un couplage spin-orbite (SOC) important, qui se traduit principalement par une amplification de la dispersion de la CBM.[92,107] Ce SOC joue un rôle central, il a pour conséquence de diminuer la bande interdite de ≈ 1 eV, conférant ainsi une bande interdite quasi-idéale de 1,55-1,6 eV au MAPI,[92] procurant à ce dernier une limite de Shockley-Queisser proche de 35% en cellules photovoltaïques de type jonction P-N unique.[110]

---

104) Atsuhiko Miyata1, Anatolie Mitioglu1, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Jacob Tse-WeiWang, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith and Robin J. Nicholas. "Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites". *Nature Physics* (2015), 11, 582-587.

105) Jarvist Moore Frost. "Calculating polaron mobility in halide perovskites". *Physical Review B* (2017), 96, 195202.

106) Farhad Fouladi Targhi, Yousef Seyed Jalilia, Faramarz Kanjouri. "$MAPbI_3$ and $FAPbI_3$ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties". *Results in Physics* (2018), 10, 616-627.

107) Zhongguo Li, Yubin Chen, and Clemens Burda. "Photoexcited Dynamics in Metal Halide Perovskites: From Relaxation Mechanisms to Applications". *J. Phys. Chem.* C (2019), 123, 6, 3255-3269.

108) K.Rajkanan, R.Singh, and J.Shewchun. "Absorption coefficient of silicon for solar cell calculations". *Solid-State Electronics* (1979), 22, 9, 793-795".

109) Peter Bermel, Chiyan Luo, Lirong Zeng, Lionel C. Kimerling, and John D. Joannopoulos. "Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals". *Optics Express* (2007), 15, 25, 16986-17000.

110) Martin A. Green and Stephen P. Bremner. "Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics". *Nature Materials* (2017), 16, 23-34.

Le SOC contribue également à grandement diminuer la valeur des masses effectives de 0,70 à 0,15 m_e,[92] et il engendre une division des CBM et VBM (= Rashba Splitting Effect), ce qui a un effet bénéfique sur le taux de recombinaison des charges (réduction du taux) en cellules solaires.[111,112]

Les halogénoplombates présentent d'autres propriétés remarquables, telles que l'auto-dopage de type "p" ou de type "n". Bien que ses homologues $MAPbBr_3$ et $CsPbI_3$ ont un auto-dopage inhérent de type "p",[113,114] il est aisément possible de moduler l'auto-dopage du composé MAPI par diverses méthodes. En variant les proportions steochiométriques des précurseurs MAI et PbI_2, le MAPI résultant possède un dopage de type "p" en cas d'excès de MAI, ou un dopage de type "n" en cas d'excès de PbI_2.[115] En fonction de la température du programme de recuit du film MAPI, ou d'un traitement basique, il est possible de convertir le dopage de type "p" en type "n" via le départ des cations volatiles MA^+ ou par leur déprotonation.[115,116] Il est également possible de moduler cet auto-dopage par une exposition post-synthèse au diiode gazeux.[117] Cette modulation de l'auto-dopage a pour conséquence de modifier le niveau de Fermi, les niveaux d'énergie de la VBM et CBM, ainsi que la concentration et la mobilité des électrons/trous.[115] Le niveau de Fermi se rapproche progressivement du niveau de la CBM et les niveaux d'énergie de la VBM et CBM diminuent légèrement lorsque le caractère du dopage de type "n" s'accentue. En revanche, la bande interdite de 1,55-1,6 eV du MAPI ne subit aucun changement quelque soit la nature de l'auto-dopage.[118]

---

111) Thibaud Etienne, Edoardo Mosconi, and Filippo De Angelis. "Dynamical Origin of the Rashba Effect in Organohalide Lead Perovskites: A Key to Suppressed Carrier Recombination in Perovskite Solar Cells?". *J. Phys. Chem. Lett.* (2016), 7, 1638-1645.

112) Chang Woo Myung, Saqib Javaid, Kwang S. Kim, and Geunsik Lee. "Rashba−Dresselhaus Effect in Inorganic/Organic Lead Iodide Perovskite Interfaces". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 1294-1300.

113) Soumyo Chatterjee and Amlan J. Pal. "Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 3793-3823.

114) Yang Huang, Wan-Jian Yin, and Yao He. "Intrinsic Point Defects in Inorganic Cesium Lead Iodide Perovskite $CsPbI_3$". *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 2, 1345-1350.

115) Qi Wang, Yuchuan Shao, Haipeng Xie, Lu Lyu, Xiaoliang Liu, Yongli Gao, and Jinsong Huang. "Qualifying composition dependent p and n self-doping in $CH_3NH_3PbI_3$". *Appl. Phys. Lett.* (2014), 105, 163508.

116) Carlos Cardenas-Daw, Thomas Simon, Jacek K. Stolarczyk, and Jochen Feldmann. "Migration of Constituent Protons in Hybrid Organic−Inorganic Perovskite Triggers Intrinsic Doping". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 46, 16462-16465.

117) Daniele Meggiolaro, Edoardo Mosconi, and Filippo De Angelis. "Modeling the Interaction of Molecular Iodine with $MAPbI_3$: A Probe of Lead-Halide Perovskites Defect Chemistry". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 447-451.

118) Goutam Paul, Soumyo Chatterjee, Hrishikesh Bhunia, and Amlan J. Pal. "Self-Doping in Hybrid Halide Perovskites via Precursor Stoichiometry: To Probe the Type of Conductivity through Scanning Tunneling Spectroscopy". *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 35, 20194-20199.

En effet, les défauts générés (lacunes Pb, MA, ...) par cet auto-dopage n'engendrent pas d'état piège dans la bande interdite, ou les états pièges générés sont alors peu profonds, proches de la VBM et CBM, apportant ainsi les avantages du dopage tout en limitant l'influence sur la longueur de diffusion et le temps de vie des transporteurs de charge.[119,120] Par un contrôle très précis de cet auto-dopage, l'équipe de Meicheng Li a récemment réalisé une cellule solaire contenant une homo-jonction "p-n" intrinsèque au film MAPI, favorisant ainsi le transport orienté des charges photo-induites, et réduisant le taux de recombinaison de ces charges.[121]

Qu'il soit volontaire ou involontaire, l'auto-dopage révèle l'excellente tolérance du MAPI aux défauts intrinsèques. La densité des états pièges du MAPI est estimée à $\approx 10^{10}$ cm^{-3} pour un monocristal, et est comprise entre 10^{15} et 10^{17} cm^{-3} pour un film polycristallin.[92,93,95,98] En comparaison, la densité des états pièges du Si-monocristallin est de $\approx 10^{10}$ cm^{-3}, et de 10^{13}-10^{14} cm^{-3} pour le Si-polycristallin.[92,95] A noter que cette valeur de densité du MAPI est relativement faible pour un matériau réalisé par voie liquide en quelques secondes. De plus, comme mentionnée précédemment, cette densité des états pièges est peu profonde, elle est principalement localisée à quelques meV au dessus de la VBM (< +0,10 eV) et quelques meV en dessous de la CBM (> -0,15 eV),[93] expliquant en partie le temps de vie élevé des transporteurs de charge.

Bien évidement toutes ces propriétés optoélectroniques des PHs 3D $APbX_3$ dépendent également d'autres phénomènes tels que la dynamique du réseau Pérovskite, la formation de polarons importants, le goulet d'étranglement des phonons, les domaines ferroélectriques, et l'effet Rashba cité précédemment.[107,122]

Les 2D halogénoplombates ont hérité de la majeure partie des propriétés des 3D, telles que le temps de vie des charges, le coefficient d'absorption, la tolérance aux défauts.[123] S'ajoute à cela de nouvelles propriétés, propres aux 2D, reposant sur le confinement diélectrique et quantique, telles qu'une énergie de liaison excitonique élevée, ou une photoluminescence intense à température ambiante.[73,123]

---

119) Wan-Jian Yin, Tingting Shi, and Yanfa Yan. "Unusual defect physics in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cell absorber". *Applied Physics Letters* (2014), 104, 063903.

120) Jongseob Kim, Sung-Hoon Lee, Jung Hoon Lee, and Ki-Ha Hong. "The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide Perovskite". *J. Phys. Chem. Lett*. (2014), 5, 1312-1317.

121) Peng Cui, Dong Wei, Jun Ji, Hao Huang, Endong Jia, Shangyi Dou, Tianyue Wang, Wenjing Wang and Meicheng Li. "Planar p–n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3%". *Nature Energy* (2019), 4, 150-159.

122) Laura M. Herz. "How Lattice Dynamics Moderate the Electronic Properties of Metal-Halide Perovskites". J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 6853-6863.

123) Zhizhong Chen, Yuwei Guo, Esther Wertz, and Jian Shi. "Merits and Challenges of Ruddlesden–Popper Soft Halide Perovskites in Electro-Optics and Optoelectronics". Adv. Mater. (2019), 31, 1803514.

En effet, de part des valeurs de constantes diélectriques différentes entre les cations espaceurs et le réseau Pérovskite, les couches 2D de ce réseau subissent un confinement diélectrique. De plus, ces couches inorganiques, épaisses de quelques nanomètres, et espacées de quelques nanomètres par les cations espaceurs, subissent donc aussi un confinement quantique.[73,88,123] Par conséquent, l'énergie de liaison des excitons photo-induits est décuplée, pouvant atteindre 500 meV, et modulable en fonction de la nature du cation espaceur ainsi que de l'épaisseur des couches inorganiques confinées.[73,123] Ce phénomène est d'autant plus accentué pour les PHs 1D et 0D où les confinements sont plus importants.[88] Conséquence, les PHs à dimensionnalité réduite présentent une forte photoluminescence à température ambiante, aussi bien sous forme de monocristaux macroscopiques que de films minces polycristallins. Certaines de ces PHs atteignent même des rendements quantiques de photoluminescence (PLQY) de 80%.[123,124] Par un phénomène d'excitons auto-piégés, quelques-unes de ces PHs émettent une lumière qui recouvre tout le spectre du visible, émettant ainsi une lumière blanche plus ou moins identique à celle du soleil (PLQY record 20%).[125,126] Déjà mentionnées auparavant, les nanoparticules de PHs 3D $APbX_3$ peuvent également atteindre des PLQY très élevés, proche de 100%, grâce à un confinement quantique dû à la taille nanométrique des cristaux.[61-64] Ces nanocristaux possèdent une bande d'émission modulable très étroite, et également d'excellentes propriétés d'électroluminescence (EQE proches de 30%).[64-67]

Toutes les propriétés (résumé, **Figure 10**) de ces PHs (3D, à dimensionnalité réduite, 3D nanométriques) s'ajoutent à une énergie d'activation de nucléation et de cristallisation très faible, comprise entre 56,6 et 97,3 $KJ.mol^{-1}$ pour le MAPI (280 à 470 $KJ.mol^{-1}$ pour le Si-amorphe),[95] à un haut degré de cristallinité, et à un réseau cristallin souple.[94] Ces dernières caractéristiques confèrent aux PHs la possibilité d'être façonnées via des processus par voie liquide à basse température, en quelques secondes, sur de grandes surfaces, à faibles coûts. Grace à ces atouts et à leurs propriétés remarquables, les PHs peuvent être employées dans de nombreux domaines d'applications, tels que:

---

124) Jun Xing, Yongbiao Zhao, Mikhail Askerka, Li Na Quan, Xiwen Gong, Weijie Zhao, Jiaxin Zhao, Hairen Tan, Guankui Long, Liang Gao, Zhenyu Yang, Oleksandr Voznyy, Jiang Tang, Zheng-Hong Lu, Qihua Xiong & Edward H. Sargent. "Color-stable highly luminescent sky-blue perovskite light-emitting diodes". *Nature Communications* (2018), 9, Article number: 3541.

125) Matthew D. Smith and Hemamala I. Karunadasa. "White-Light Emission from Layered Halide Perovskites". *Acc. Chem. Res.* (2018), 51, 3, 619-627.

126) Zhao Yuan, Chenkun Zhou, Yu Tian, Yu Shu, Joshua Messier, Jamie C. Wang, Lambertus J. van de Burgt, Konstantinos Kountouriotis, Yan Xin, Ethan Holt, Kirk Schanze, Ronald Clark, Theo Siegrist & Biwu Ma. "One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission". *Nature Communications* (2017), 8, Article number: 14051.

- PSC (jonction simple,[127] tandem,[128] concentrateur,[129,130] stretchable,[131] ...)
- LED[132]
- Photodetecteur[133]
- Laser[134]
- Transistor[135]
- Stockage de données[135]
- Synapse artificielle[135]
- Optique non-linéraire[136]
- Divers catalyseurs[137,138]
- Dispositif piézoélectrique[139]
- ...

---

127) Juan-Pablo Correa-Baena, Antonio Abate, Michael Saliba, Wolfgang Tress, T. Jesper Jacobsson, Michael Grätzel and Anders Hagfeldt. "The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 710-727.

128) Tomas Leijtens, Kevin A. Bush, Rohit Prasanna and Michael D. McGehee. "Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors". *Nature Energy* (2018), 3, 828-838.

129) Eugene A. Katz, Iris Visoly-Fisher, Daniel Feuermann, Reshef Tenne, and Jeffrey M. Gordon. "Concentrated Sunlight for Materials Synthesis and Diagnostics". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1800444.

130) Zhiping Wang, Qianqian Lin, Bernard Wenger, M. Greyson Christoforo, Yen-Hung Lin, Matthew T. Klug, Michael B. Johnston, Laura M. Herz and Henry J. Snaith. "High irradiance performance of metal halide perovskites for concentrator photovoltaics". *Nature Energy* (2018), 3, 855-861.

131) Xiaotian Hu, Zengqi Huang, Fengyu Li, Meng Su, Zhandong Huang, Zhipeng Zhao, Zheren Cai, Xia Yang, Xiangchuan Meng, Pengwei Li, Yang Wang, Mingzhu Li, Yiwang Chen and Yanlin Song. "Nacre-inspired crystallization and elastic ‘‘brick-and-mortar’’ structure for a wearable perovskite solar module". *Energy Environ. Sci.* (2019), Advance Article. DOI: 10.1039/C8EE01799A

132) Li Na Quan, F. Pelayo García de Arquer, Randy P. Sabatini, and Edward H. Sargent. "Perovskites for Light Emission". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1801996.

133) Jianli Miao and Fujun Zhang. "Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors". *J. Mater. Chem. C* (2019), 7, 1741-1791.

134) Sjoerd A. Veldhuis, Pablo P. Boix, Natalia Yantara, Mingjie Li, Tze Chien Sum, Nripan Mathews, and Subodh G. Mhaisalkar. "Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers". *Adv. Mater.* (2016), 28, 6804-6834.

135) Jaeho Choi, Ji Su Han, Kootak Hong, Soo Young Kim, and Ho Won Jang. "Organic–Inorganic Hybrid Halide Perovskites for Memories, Transistors, and Artificial Synapses". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1704002.

136) Albert Ferrando, Juan P. Martínez Pastor, and Isaac Suárez. "Toward Metal Halide Perovskite Nonlinear Photonics". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 5612-5623.

137) Man Ou, Wenguang Tu, Shengming Yin, Weinan Xing, Shuyang Wu, Haojing Wang, Shipeng Wan, Qin Zhong, and Rong Xu. "Amino-Assisted Anchoring of $CsPbBr_3$ Perovskite Quantum Dots on Porous g-C_3N_4 for Enhanced Photocatalytic CO_2 Reduction". *Angew. Chem.* (2018), 130, 13758-13762.

138) Kun Chen, Xiaohui Deng, Georgios Dodekatos, and Harun Tüysüz. "Photocatalytic Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene over Cesium Lead Iodide Perovskite Quantum Dots". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 35, 12267-12273.

139) Ran Ding, He Liu, Xiaoli Zhang, Juanxiu Xiao, Rahul Kishor, Huaxi Sun, Bowen Zhu, Geng Chen, Fei Gao, Xiaohua Feng, Jingsheng Chen, Xiaodong Chen, Xiaowei Sun, and Yuanjin Zheng. "Flexible Piezoelectric Nanocomposite Generators Based on Formamidinium Lead Halide Perovskite Nanoparticles". *Adv. Funct. Mater.* (2016), 26, 7708-7716.

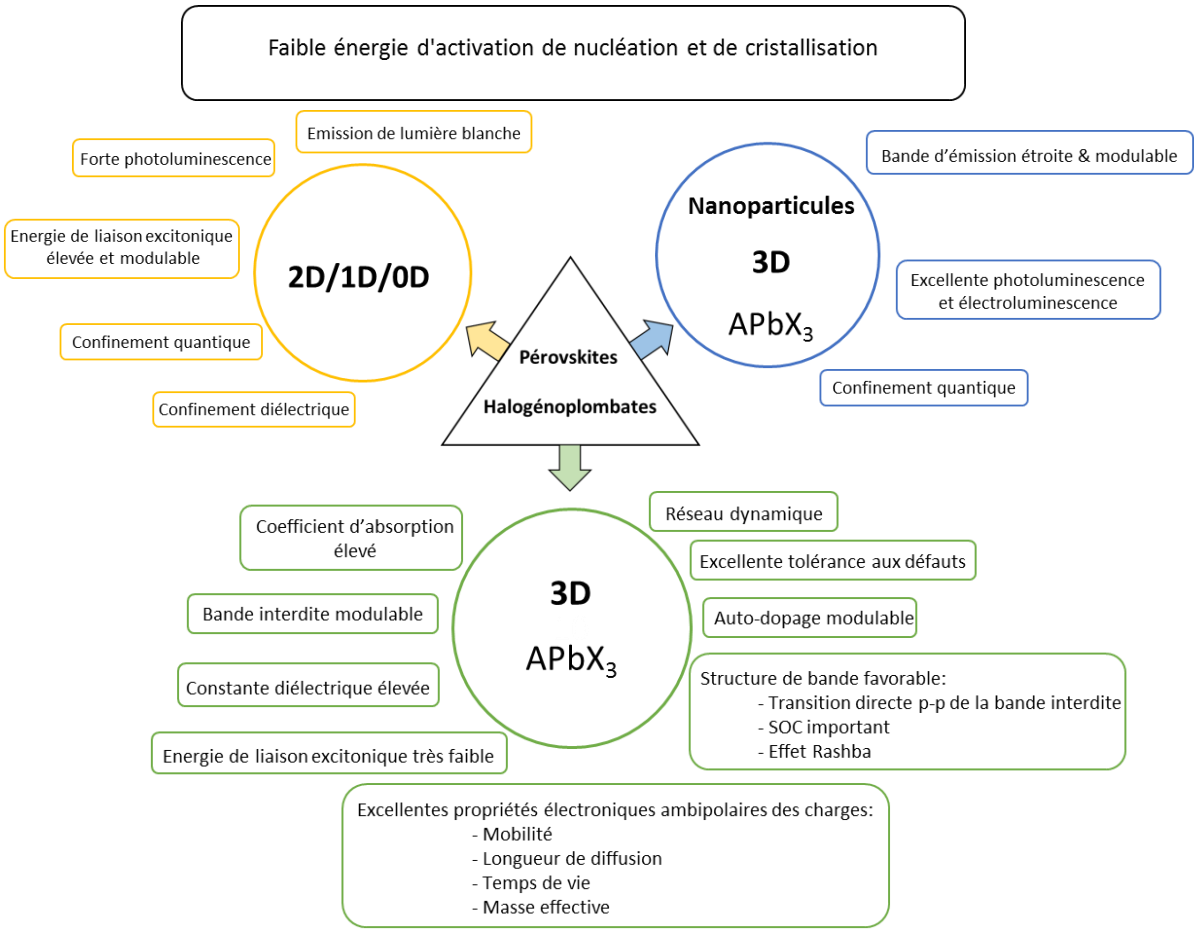


Figure 10. *Organigramme-résumé des différentes propriétés des Pérovskites halogénoplombates.*

3] Cellules solaires Pérovskites (PSCs).

Cette partie se focalise sur l'application phare des Pérovskites actuellement: les PSCs. Dans cette partie l'architecture d'une PSC en jonction simple est décrite, ainsi que leurs performances, leurs avantages et leurs inconvénients. Il y est également évoqué les récents progrès en PSCs sans-Plomb ainsi qu'en stabilité via une ingénierie de la cellule solaire.

3.a) Description.

Actuellement, la quasi-totalité des PSCs ont adopté une architecture en couches minces planaires. Un dispositif photovoltaïque Pérovskite en couches minces comporte un substrat rigide (verre) ou souple (polymère), un matériau photoactif (Pérovskite), un ou plusieurs transporteur(s) des charges photo-induites (semi-conducteurs), ainsi que des électrodes de contact. Tous ces composants sont déposés en couches minces successives, typiquement: substrat/cathode/ETL/Pérovskite/HTL/anode. Les abréviations ETL et HTL correspondent aux transporteurs des électrons et des trous, respectivement (en anglais: ETL = electron transporting layer, HTL = hole transporting layer). Ces composants ETL et HTL ont pour rôle d'extraire sélectivement les électrons et les trous photo-générés par le matériau Pérovskite et d'acheminer ces charges jusqu'aux électrodes de contact. Cette configuration des PSCs planaires est dite "régulière" ou de jonction "n-i-p" (**Figure 11a**).[140] Pour l'architecture planaire n-i-p, la cathode est transparente, typiquement du SnO_2 dopé au fluor (FTO = Fluorine Tin Oxyde). L'ETL est également transparent, le semi-conducteur principalement utilisé est du TiO_2 compact. Quant à l'HTL, le matériau utilisé le plus efficace et répandu est le Spiro-MeOTAD dopé, et l'anode est de l'argent ou de l'or.[140] Lorsque l'ordre de déposition est modifié, c'est-à-dire en inversant la cathode et l'anode ainsi que l'ETL et l'HTL, la PSC inversée résultante est dite planaire de jonction "p-i-n" (**Figure 11b**). Pour ces PSCs planaires p-i-n, l'anode et l'HTL sont transparents. L'anode est cette fois-ci du SnO_2 dopé à l'indium (ITO = Indium Tin Oxyde), l'HTL est du PEDOT:PSS (ou NiO_x) compact, et l'ETL et la cathode les plus employés sont du PCBM et de l'aluminium respectivement.[140] Les épaisseurs de ces composants sont très faibles: autour de 60 et 150 nm pour ITO et FTO, de 10 à 70 nm pour TiO_2 compact et PCBM, environ 300 nm pour la couche Pérovskite, 150-200 nm de Spiro-MeOTAD, 50-80 nm de PEDOT:PSS, et 50-100 nm d'or/argent/aluminium.[140] L'épaisseur et la masse d'une PSC sont donc principalement dues au substrat, en particulier lorsque celui-ci est du verre.

---

140) Zhaoning Song, Suneth C. Watthage, Adam B. Phillips, and Michael J. Heben. "Pathways toward high performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications". *J. of Photonics for Energy* (2016), 6, 2, 022001.

Afin d'optimiser l'interface ETL/Pérovskite ou HTL/Pérovskite, une couche supplémentaire sous forme mésoporeuse d'ETL/HTL peut être ajoutée entre l'ETL/HTL compact et la couche Pérovskite (**Figures 11c** et **11d**). Les PSCs mésoscopiques n-i-p ou p-i-n résultantes présentent une extraction des charges accrue, due en partie à une distance de transport des charges inférieure et une plus grande surface de contact.[140]

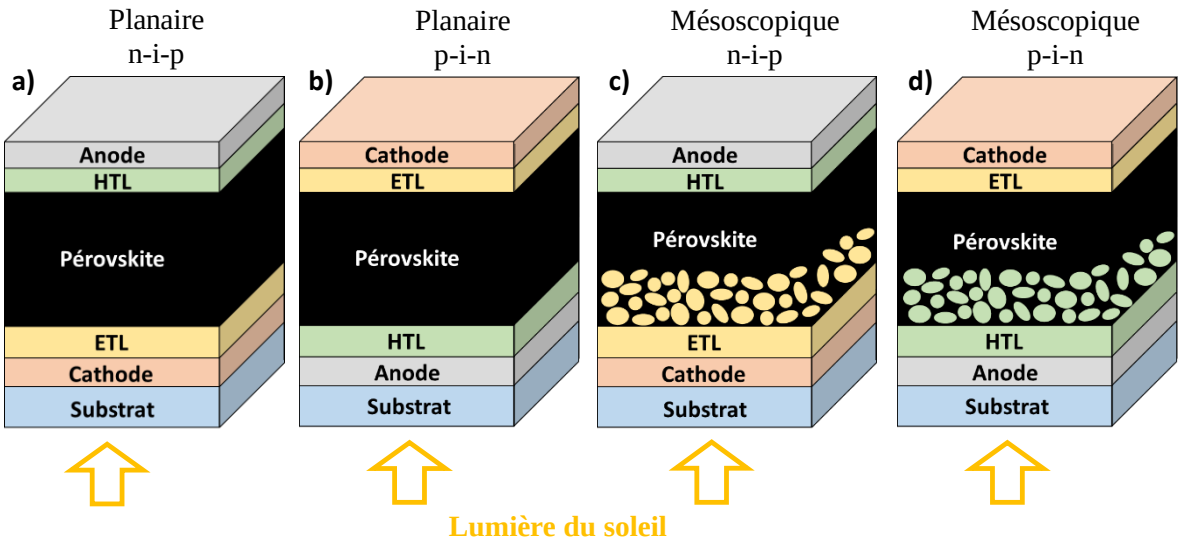


Figure 11. *Schémas représentant les différentes architectures des PSCs:* ***a)*** *planaire type n-i-p* ***b)*** *planaire type p-i-n* ***c)*** *mésoscopique type n-i-p* ***d)*** *mésoscopique type p-i-n.*

Le principe d'une cellule solaire efficace est simple: récolter un maximum de charges électriques photo-induites par le soleil. Chez les PSCs, c'est la couche Pérovskite (MAPI) qui joue le rôle de matériau absorbant et générateur des charges électriques. Les électrons et trous photo-induits au sein de la Pérovskite, libres à température ambiante, subissent un véritable parcours du combattant afin d'atteindre les électrodes de contact. Grâce à une excellente tolérance aux défauts, le taux de recombinaison intrinsèque au matériau MAPI des charges photo-induites est relativement faible chez les PSCs.[141] En revanche, lors de leur diffusion ces charges sont exposées à de nombreuses recombinaisons d'interfaces. La couche Pérovskite déposée en PSCs est polycristalline, constituée de multiples grains cristallins, de tailles avoisinant 1 µm, plus ou moins bien connectés, et présentant à leurs surfaces des sites vacants.[142] Ces défauts induisent une recombinaison des charges importante aux interfaces des grains.[142]

---

141) Philip Schulz. "Interface Design for Metal Halide Perovskite Solar Cells". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 1287-1293.

142) Zhen Wang, Anusha Pradhan, Muhammad Akmal Kamarudin, Manish Pandey, Shyam Sudhir Pandey, Putao Zhang, Chi Huey Ng, Atul Tripathia, Tingli Ma, and Shuzi Hayase. "Passivation of Grain Boundary by Squaraine Zwitterions for Defect Passivation and Efficient Perovskite Solar Cells". *ACS Appl. Mater. Interfaces* (Just accepted). DOI: 10.1021/acsami.8b22044

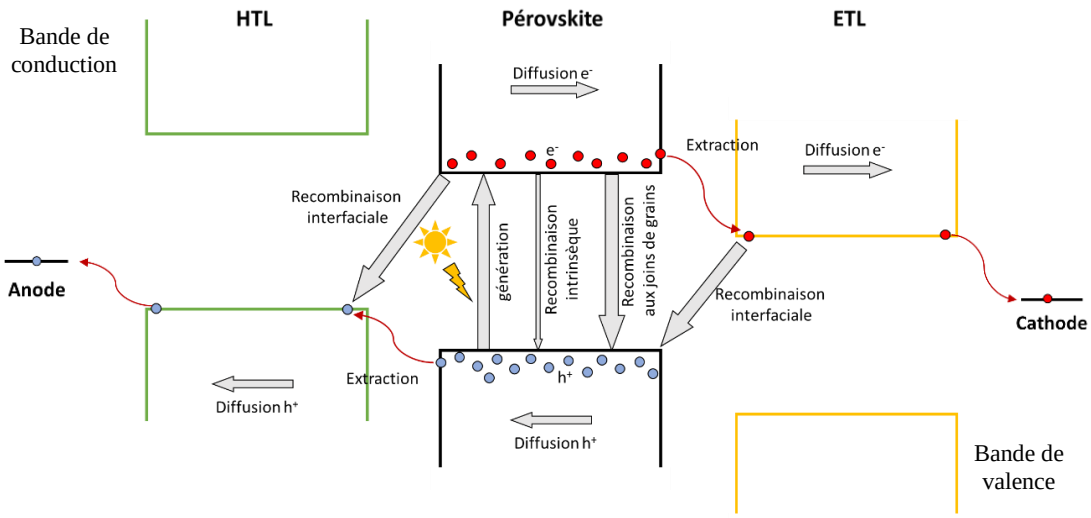


Figure 12. *Principe d'extraction des charges photo-induites ainsi que les sources de recombinaison de ces charges chez les PSCs.*

Ces joins de grains ne constituent pas l'unique source de recombinaison interfaciale, d'autres sources se situent aux interfaces avec l'ETL et l'HTL (**Figure 12**).[107,141,143] La précision de l'alignement des bandes de valence et des bandes de conduction de l'ETL et de l'HTL vis-à-vis de la Pérovskite est donc d'une grande importance pour limiter ces recombinaisons interfaciales et améliorer l'efficacité de la PSC.

Le rendement, ou l'efficacité d'une cellule solaire (PCE, Power Conversion Efficiency), est calculé à partir des mesures expérimentales courant-tension (I-V) sous une irradiation solaire artificielle de puissance connue ($P_{entrée}$). Le PCE est dépendant de trois facteurs: la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le courant en circuit fermé (I_{sc}), et le facteur de forme (FF). L'expression pour calculer le PCE est la suivante: PCE = $P_{sortie}/P_{entrée}$ = $(V_{oc}.I_{sc}.FF)/P_{entrée}$, avec FF = $(I_{pm}.V_{pm})/(I_{sc}.V_{oc})$ = (aire rectangle A)/(aire rectangle B), où I_{pm} et V_{pm} sont le courant et la tension au point de puissance maximal ($P_{max} = I_{pm}.V_{pm}$) (voir **Figure 13a**).[144] Le PCE et le FF s'expriment en pourcentage, la tension V_{oc} en volt, et le courant I_{sc} en ampère. Le PCE ne peut être élevé qu'à condition que les valeurs de la V_{oc}, du I_{sc}, et du FF soient elles mêmes élevées. D'après la limite de Shockley-Queisser, le PCE théorique maximal pour une cellule solaire en jonction simple est de 33,5% (sous une irradiation d'une puissance de 1,5 soleil et pour une bande interdite de 1,35 eV).[110]

---

143) Jiangjian Shi, Yiming Li, Yusheng Li, Dongmei Li, Yanhong Luo, Huijue Wu, and Qingbo Meng. "From Ultrafast to Ultraslow: Charge-Carrier Dynamics of Perovskite Solar Cells". *Joule* (2018), 2, 5, 16, 879-901.

144) Tutorial Milano-Bicocca Solar Energy Research Center. *http://www.mibsolar.mater.unimib.it/?page_id=731&lang=en*

La qualité d'une cellule solaire est également évaluée par les mesures d'EQE et d'IQE.[145,146] Ces mesures quantifient l'efficacité quantique externe (EQE) et interne (IQE) de la cellule, elles s'effectuent sous circuit fermé. L'EQE est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents, et l'IQE est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons absorbés. Les mesures d'EQE et d'IQE sont représentées en pourcentage en fonction de la longueur d'onde des photons (**Figure 13b**). Chez les PSCs, les valeurs d'EQE et d'IQE sont relativement élevées, elles avoisinent 80 et 100% (respectivement) sur quasiment tout le domaine du visible.[146]

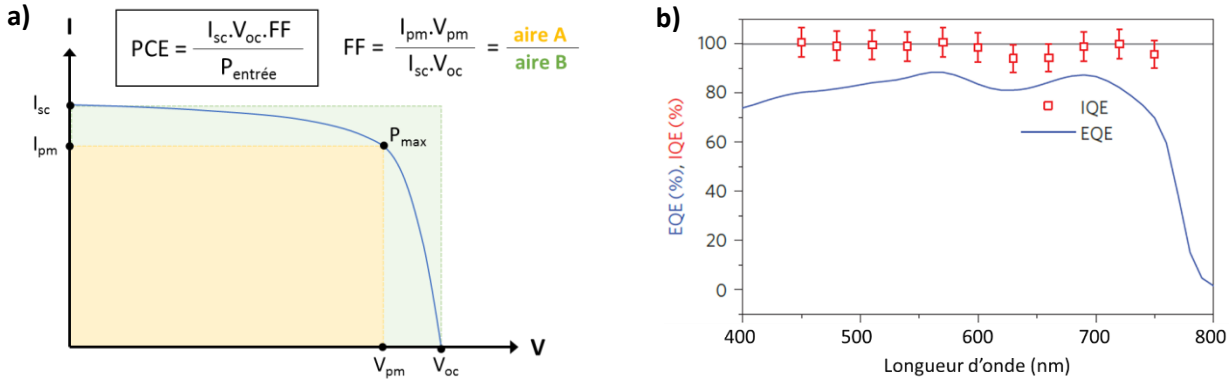


Figure 13. a) *Courbe courant-tension (I-V) et du calcul du PCE.* ***b)*** *Mesures d'EQE et d'IQE d'une PSC provenant de la référence*[146].

3.b) Performances, avantages.

Depuis leur découverte publiée en 2009 par le groupe de T. Miyasaka,[18] les PSCs ont connu une croissance de leur efficacité exceptionnellement rapide.[13,127] Premièrement, de 2009 à 2011, le MAPI fut employé dans des PSCs de type DSSC (dye-sensitized solar cell, aussi appelée cellule de Grätzel), avec une croissance du PCE de 3,8% (2009, groupe de T. Miyasaka) à 6,5% (2011, groupe N.-G. Park).[18,147] Ce n'est qu'en 2012 que les PSCs planaires efficaces ont vu le jour, suscitant un fort intérêt avec un PCE proche de 11%.[148]

---

145) Owen D. Miller, Eli Yablonovitch, and Sarah R. Kurtz. "Strong Internal and External Luminescence as Solar Cells Approach the Shockley–Queisser Limit". *IEEE Journal of Photovoltaics* (2012), 2, 3, 303-311.

146) Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn and Paul Meredith. "Electro-optics of perovskite solar cells". *Nature Photonics* (2015), 9, 106-112.

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

148) Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N. Murakami, Henry J. Snaith. "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites". *Science* (2012), 338, 6107, 643-647.

Depuis cette date, les PSCs planaires et mésoscopiques ont vu leur rendement augmenter continument, atteignant environ 15% en 2013, 17% en 2014, 20% en 2015, dépassant le seuil des 20% en 2016, et jusqu'à obtenir le record actuel de 23,7% en ce début d'année 2019 (**Figure 14a**).[13,127]

Outre un PCE élevé, les PSCs présentent plusieurs avantages remarquables. Contrairement au PV-Si, les PSCs ont la capacité de fonctionner sous faible illumination, leurs conférent ainsi la possibilité d'être employées à l'intérieur d'un bâtiment.[149] Les PSCs peuvent produire jusqu'à 20 $\mu W.cm^{-2}$ sous une lampe d'irradiation 200 lux, et 116 $\mu W.cm^{-2}$ sous 1000 lux avec un PCE pouvant atteindre 35%.[150,151] Les PSCs peuvent également être semi-transparentes, avec un rendement de 10%, 6,7%, et 3,7% pour une transparence visible moyenne (AVT) de 28%, 40%, et 60% respectivement.[6,152,153]

Ces dispositifs semi-transparents peuvent être intégrés aux murs ou aux fenètres des batiments, réalisant ainsi des économies de place. Certaines PSCs semi-transparentes à absorbance commutable pourraient même permettre de réaliser des fenêtres intelligeantes qui s'adaptent à la luminosité et à la température extérieures.[154] Les PSCs semi-transparentes sont également utilisées en tandem avec d'autres cellules solaires (PSC, PV-Si, ...) améliorant le domaine d'absorbance du dispositif photovoltaïque et par conséquent le rendement.[5,128,155] Les PSCs tandem avec le PV-Si atteignent actuellement des PCE de 25,5%

---

149) Ludmila Cojocaru, Satoshi Uchida, Koichi Tamaki, Piyankarage V. V. Jayaweera, Shoji Kaneko, Jotaro Nakazaki , Takaya Kubo & Hiroshi Segawa. "Determination of unique power conversion efficiency of solar cell showing hysteresis in the I-V curve under various light intensities". *Scientific Reports* (2017), 7, Article number: 11790.

150) Harrison Ka Hin Lee, Jérémy Barbé, Simone M. P. Meroni, Tian Du, Chieh-Ting Lin, Adam Pockett, Joel Troughton, Sagar M. Jain, Francesca De Rossi, Jennifer Baker, Matthew J. Carnie, Martyn A. McLachlan, Trystan M. Watson, James R. Durrant, and Wing C. Tsoi. "Outstanding Indoor Performance of Perovskite Photovoltaic Cells – Effect of Device Architectures and Interlayers". *Sol. RRL* (2019), 3, 1800207.

151) Meng Li, Chao Zhao, Zhao-Kui Wang, Cong-Cong Zhang, Harrison K. H. Lee, Adam Pockett, Jérémy Barbé, Wing Chung Tsoi, Ying-Guo Yang, Matthew J. Carnie, Xing-Yu Gao, Wen-Xing Yang, James R. Durrant, Liang-Sheng Liao, and Sagar M. Jain. "Interface Modification by Ionic Liquid: A Promising Candidate for Indoor Light Harvesting and Stability Improvement of Planar Perovskite Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1801509.

152) Qifan Xue, Ruoxi Xia, Christoph J. Brabec and Hin-Lap Yip. "Recent advances in semi-transparent polymer and perovskite solar cells for power generating window applications". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 1688-1709.

153) Monika Rai, Stav Rahmany, Swee Sien Lim, Shlomo Magdassi, Lydia Helena Wong and Lioz Etgar. "Hot dipping post treatment for improved efficiency in micro patterned semi-transparent perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 23787-23796.

154) Lance M. Wheeler, David T. Moore, Rachelle Ihly, Noah J. Stanton, Elisa M. Miller, Robert C. Tenent, Jeffrey L. Blackburn & Nathan R. Neale. "Switchable photovoltaic windows enabled by reversible photothermal complex dissociation from methylammonium lead iodide". *Nature Communications* (2017), 8, Article number: 1722.

155) Miguel Anaya, Gabriel Lozano, Mauricio E. Calvo, and Hernan Miguez. "ABX_3 Perovskites for Tandem Solar Cells". *Joule* (2017), 1, 4, 769-793.

et 27,1% pour des cellules à deux et quatre terminaux respectivement.[156,157] Les PSCs peuvent également être employées dans des dispositifs à forte illumination solaire, nommés "concentrateurs", supportant une lumière solaire pouvant être concentrée jusqu'à 14 fois et permettant un PCE proche de 24%.[129,130]
L'utilisation de supports et composants souples offre la possibilité de réaliser des PSCs flexibles,[158] lesquelles présentent des rendements pouvant dépasser 19%,[159] conservables à hauteur de 95% après 5000 cycles de pliage.[160] Ces PSCs souples peuvent être également étirables (strechables) et tordables,[131] et même ultra-légères avec une excellente production de puissance par masse de 29,4 $W.g^{-1}$ pour un rapport masse sur surface de 4,37 $g.m^{-2}$.[161] Les PSCs flexibles présentent donc l'avantage d'être imprimables via des processus en voie liquide, dits "roll-to-roll", rapides et peu coûteux, tels que "doctor-blade", "slot-die" et "spray" (voir photo, **Figure 14b**) .[19,95,162] Ces processus permettent de réaliser des PSCs à grandes surfaces, accompagnées cependant d'une baisse du PCE. L'institut Solaronix a réalisé une PSC d'une surface de 500 cm² avec un rendement de 12%, la compagnie Microquanta Semiconductor une PSC de 227 cm² avec un PCE de 17,9%, et l'instut EPFL une PSC de 100 cm² avec 11,2% de rendement et une stabilité supérieure à 1 an.[95] Déjà mentionné au début de cette **introduction générale**, le coût de fabrication estimé des PSCs en cas de commercialisation est faible, entre 0.1 et 0,41 $\$.W^{-1}$.[22,23] Ce coût varie fortement en fonction de la méthode de déposition appliquée ainsi que du choix des composants du dispositif. Selon les estimations, 76% du coût total du module est dû aux composants. Par conséquent, de

---

156) Marko Jost, Eike Köhnen, Anna Belen Morales-Vilches, Benjamin Lipovsek, Klaus Jäger, Bart Macco, Amran Al-Ashouri, Janez Krc, Lars Korte, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Marko Topic, Bernd Stannowski and Steve Albrecht. "Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: advanced light management for improved efficiency and energy yield". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 3511-3523.

157) Manoj Jaysankar, Benedito A. L. Raul, Joao Bastos, Claire Burgess, Christ Weijtens, Mariadriana Creatore, Tom Aernouts, Yinghuan Kuang, Robert Gehlhaar, Afshin Hadipour, and Jef Poortmans. "Minimizing Voltage Loss in Wide-Bandgap Perovskites for Tandem Solar Cells". *ACS Energy Lett.* (2019), 4, 259-264.

158) Jin Hyuck Heo, David S. Lee, Dong Hee Shin and Sang Hyuk Im. "Recent advancements in and perspectives on flexible hybrid perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 888-900.

159) Bingbing Cao, Longkai Yang, Shusen Jiang, Hong Lin, Ning Wang and Xin Li. "Flexible quintuple cation perovskite solar cells with high efficiency". *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 4960-4970.

160) Yaowen Li, Lei Meng1, Yang (Michael) Yang, Guiying Xu, Ziruo Hong, Qi Chen, Jingbi You, Gang Li, Yang Yang & Yongfang Li. "High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates". *Nature Communications* (2016), 7, 10214.

161) Saewon Kang, Jaeki Jeong, Seungse Cho, Yung Jin Yoon, Seungyoung Park, Seongdong Lim, Jin Young Kim and Hyunhyub Ko. "Ultrathin, lightweight and flexible perovskite solar cells with an excellent power-per-weight performance". *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 1107-1114.

162) Yulia Galagan. "Perovskite Solar Cells: Toward Industrial-Scale Methods". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 4326-4335.

nombreux efforts sont actuellement réalisés afin de diminuer d'avantage le coût de fabrication, via la réalisation de PSCs simplifiées sans HTL à électrode de carbone par exemple.[36]

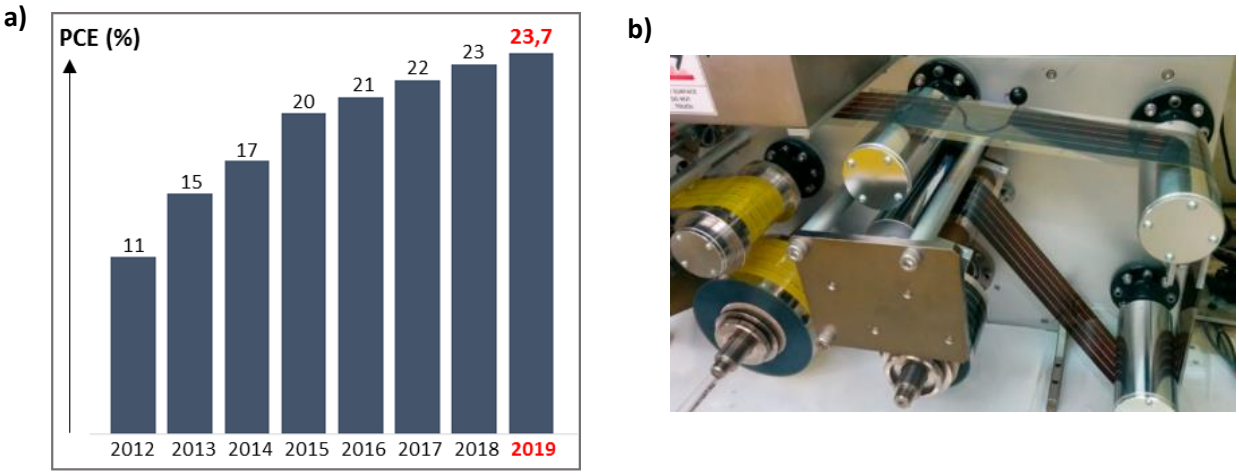


Figure 14. a) *Evolution annuelle du PCE chez les PSCs.* ***b)*** *Photographie de la production d'une PSC via le processus roll-to-roll (référence[162]).*

Autre avantage, le temps de récupération d'énergie (Energy Payback Time, EPBT) des PSCs, mentionné au début de l'introduction également, est relativement faible, grâce à la faible quantité d'énergie déployée pour les fabriquer ainsi que leur rendement élevé.[16] Etant moins énergivore que le PV-Si, l'impact environnemental des PSCs estimé est relativement proche de celui du PV-Si, malgré la présence de Plomb dans la couche mince Pérovskite.[17] Des efforts sont tout de même réalisés afin de réduire cet impact environnemental, en utilisant par exemple des solvants moins toxiques, ou dits "verts", tels que l'éthanol ou l'acétonitrile.[163,164,165]

---

163) Junwoo Lee, Mahdi Malekshahi Byranvand, Gyeongho Kang, Sung Y. Son, Seulki Song, Guan-Woo Kim, and Taiho Park. "Green-Solvent-Processable, Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Robust and Efficient Perovskite Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 35, 12175-12181.

164) Jiandong Wang, Xiang Yao, Wen-Jing Xiao, Shuhui Wang, Guiying Xu, Xue-Qiang Chen, Si-Cheng Wu, Iris Visoly-Fisher, Eugene A. Katz, Yaowen Li, Jian Lin, Wei-Shi Li, and Yongfang Li. "Mutual Composition Transformations Among 2D/3D Organolead Halide Perovskites and Mechanisms Behind". *Sol. RRL* (2018), 2, 1800125.

165) David P. McMeekin, Suhas Mahesh, Nakita K. Noel, Matthew T. Klug, JongChul Lim, Jonathan H. Warby, James M. Ball, Laura M. Herz, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. "Solution-Processed All-Perovskite Multi-junction Solar Cells". *Joule* (2019), 3, 2, 387-401.

3.c) Inconvénients: sources d'instabilité, présence du Plomb.

Malgré leurs performances et leurs avantages, les PSCs restent au stade expérimental à cause d'une durée de vie encore trop faible et de la présence du Plomb dans la couche Pérovskite. La durée de vie des PSCs est liée à la forte sensibilité de ces dispositifs aux facteurs externes tels que l'humidité, l'oxygène, la lumière, la polarisation électrique, la chaleur, et les tensions mécaniques.[166,167]

De part son caractère relativement hydrophile, la couche Pérovskite (MAPI) se dégrade irréversiblement en présence d'humidité.[166] Pour un taux d'humidité dans l'air inférieur à 30%, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface des grains Pérovskite sans pour autant amorcer de dégradation.[168] Pour un taux supérieur à 30%, les molécules d'eau diffusent efficacement à partir de la surface dans la couche MAPI, formant ainsi un monohydrate puis un dihydrate, lesquels ont des propriétés optoélectroniques inadaptées pour les PSCs, diminuant drastiquement leurs PCE. De plus, la formation du dihydrate $MA_4PbI_6.2H_2O$ est irréversible à cause de la perte des cations MA^+ via libération des espèces volatiles H_3C-NH_2 et HI.[169] La dégradation de la Pérovskite MAPI s'achève après la perte totale des unités MAI, régénérant ainsi le précurseur photo-inactif PbI_2.[166] Le dioxygène présent dans l'air peut lui aussi induire une dégradation chimique irréversible du MAPI. Le dioxygène a également la capacité de diffuser dans le matériau MAPI, et le niveau d'énergie de son état de charge se situe 200 meV en dessous de la CBM du MAPI. Par conséquent, les électrons libres photo-générés localisés dans la CBM du MAPI peuvent être captés par les molécules de dioxygènes générant ainsi les ions superoxydes 0_2^-. Par réaction acide base, ces superoxydes déprotonnent les cations MA^+, libérant irréversiblement l'espèce volatile H_3C-NH_2.[166]

Sous atmosphère inerte (sans eau, sans O_2), une irradiation continue de la lumière du soleil induit en moins de 2 heures une baisse du rendement chez les PSCs.[166] Ce phénomène, fortement problématique pour un dispositif photovoltaïque, peut s'expliquer de plusieurs manières. L'explication la plus répandue est une photo-activation de la migration d'ions et de défauts ioniques au sein de la Pérovskite, lesquels s'accumulent aux interfaces avec l'ETL et/ou l'HTL. Par conséquent, les propriétés de transport de charge

---

166) Felix Lang, Oleksandra Shargaieva, Viktor V. Brus, Heinz C. Neitzert, Jörg Rappich, and Norbert H. Nickel. "Influence of Radiation on the Properties and the Stability of Hybrid Perovskites". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1702905.

167) Caleb C. Boyd, Rongrong Cheacharoen, Tomas Leijtens, and Michael D. McGehee. "Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics". *Chem. Rev.* (2019), Article ASAP. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00336

168) Johannes Schlipf, Lorenz Bießmann, Lukas Oesinghaus, Edith Berger, Ezzeldin Metwalli, Johannes A. Lercher, Lionel Porcar, and Peter Müller-Buschbaum. "In Situ Monitoring the Uptake of Moisture into Hybrid Perovskite Thin Films". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 2015-2021.

169) Jinli Yang and Timothy L. Kelly. "Decomposition and Cell Failure Mechanisms in Lead Halide Perovskite Solar Cells". *Inorg. Chem.* (2017), 56, 1, 92-101.

électroniques sont altérées, le taux de recombinaison des charges aux interfaces s'accentue, une hystérésis de la courbe I-V apparaît, et une ségrégation de phase au sein de la Pérovskite peut intervenir.[166] Toutefois, sous une irradiation d'énergie inférieure à l'UV, ce phénomène est réversible après un court moment dans le noir.[166] Il s'avère que même dans l'obscurité, sous atmosphère inerte, le phénomène de migration des ions (et ses conséquences) peut intervenir, provoqué cette fois par la polarisation du champ électrique appliqué. De plus, la dégradation par l'humidité est accentuée par la polarisation du champ.[170] Concernant la chaleur, la température de travail d'un module photovoltaïque se situe entre -40 et +85 °C. L'analyse thermogravimétrique a révélé une stabilité thermique de 250 °C pour la poudre MAPI, et les films minces MAPI montrent l'apparition d'une dégradation à partir de 140°C.[166] Cependant, les performances des PSCs sont altérées à partir de 85°C, à cause d'une légère dégradation thermique en surface de la couche MAPI.[166] Par ailleurs, les contraintes mécaniques externes telles que l'étirement, la compression, ou le pliage, peuvent fracturer la couche Pérovskite, provoquant une perte d'efficacité de la cellule. Contrairement au Silicium, la quantité de force requise pour une défaillance mécanique de la couche Pérovskite est plus faible, en raison d'une fragilité du réseau plus importante. De plus, de part un processus en solution rapide ou après relaxation d'une contrainte mécanique externe préalablement appliquée, des contraintes mécaniques résiduelles internes peuvent subsister et réduire la stabilité intrinsèque de la Pérovskite vis-à-vis de l'humidité, de la chaleur, et de la lumière.[167] À l'abri de toutes sources de dégradations externes, la mesure calorimétrique directe de la chaleur de formation du MAPI a montré que celui-ci était un composé thermodynamiquement instable. Ainsi, de lui-même le MAPI se décompose lentement en ses précurseurs MAI et PbI_2. Cette décomposition est exothermique et indépendante des facteurs externes (eau, O_2, lumière, ...).[171]

La couche MAPI n'est pas la seule responsable de la faible durée de vie chez les PSCs. L'ETL TiO_2 se dégrade rapidement sous UV par désorption d'oxygène. Ces lacunes d'oxygène induisent des états pièges profonds du TiO_2, ce qui diminue fortement l'efficacité de la cellule solaire.[166] De plus, les oxygènes libérés par TiO_2 peuvent migrer dans la couche MAPI, générant des modifications structurales significatives, une amorphisation, et une décomposition en PbI_2.[172] L'HTL Spiro-MeOTAD est particulièrement efficace grâce

---

170) Mark V. Khenkin, Anoop K. M., Eugene A. Katz and Iris Visoly-Fisher. "Bias-dependent degradation of various solar cells: lessons for stability of perovskite photovoltaics". *Energy Environ. Sci.* (2019), 12, 550-558.

171) Yuanyuan Zhou and Yixin Zhao. "Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites". *Energy Environ. Sci.* (2019), Advance Article. DOI: 10.1039/C8EE03559H.

172) Hee Joon Jung, Daehan Kim, Sungkyu Kim, Joonsuk Park, Vinayak P. Dravid, and Byungha Shin. "Stability of Halide Perovskite Solar Cell Devices: In Situ Observation of Oxygen Diffusion under Biasing". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1802769.

à un dopage de celui-ci avec un sel de Lithium, du tBP (4-tert-butylpyridine), et un complexe de Cobalt.[173-175] Cependant, le sel de Lithium employé est ultra hygroscopique, absorbant l'humidité de l'atmosphère, et accélérant ainsi la dégradation de la couche MAPI sous-jacente.[173] Le tBP, le seul composant liquide des PSCs, est un solvant polaire qui est corrosif pour la couche MAPI.[173] De plus, ces dopants, connus pour leur forte tendance à diffuser et se redistribuer,[175] engendrent aisément des trous dans la couche Spiro-MeOTAD, exposant la couche MAPI sous-jacente à l'humidité et favorisant un contact direct avec l'électrode du dessus.[174] Les électrodes (ITO, Ag, Au) peuvent également impacter la durée de vie des PSCs, via une corrosion rapide ou par migration d'ions métalliques dans la couche Pérovskite.[176-178]

Déjà mentionné au début de cette **introduction générale**, l'autre inconvénient des PSCs est la forte teneur en Plomb de la couche Pérovskite. Bien que la contenance en Plomb dans toute la cellule soit très faible, cet élément reste néanmoins toxique pour l'Homme et pour l'environnement.[26.27] Le Plomb est classé CMR de catégorie A, et ses effets sur le corps Humain sont bien connus. Le Plomb sous forme solide pénètre par les voies respiratoires, diffuse progressivement dans le sang, puis s'installe principalement dans le cerveau, les reins, le squelette, et les poumons. Le Plomb peut également être ingéré, et dans le cas de Plomb dissous dans un solvant, il peut pénétrer par les pores de la peau. La demi-vie du Plomb dans le corps humain est longue, comprise entre 20 et 30 ans. La présence de Plomb perturbe l'activité des enzymes, des neurones, de l'hème, induit des troubles de la fonction rénale, hépatique, ainsi que des troubles de la reproduction. Une intoxication sévère au Plomb engendre la maladie de saturnisme, qui dans le pire des cas peu causer la mort.[26,27]

---

173) Laura Calio, Manuel Salado, Samrana Kazim, and Shahzada Ahmad. "A Generic Route of Hydrophobic Doping in Hole Transporting Material to Increase Longevity of Perovskite Solar Cells". *Joule* (2018), 2, 9, 1800-1815.

174) Luozheng Zhang, Chang Liu, Jie Zhang, Xiangnan Li, Chun Cheng, Yanqing Tian, Alex K.-Y. Jen, and Baomin Xu. "Intensive Exposure of Functional Rings of a Polymeric Hole-Transporting Material Enables Efficient Perovskite Solar Cells". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1804028.

175) Weiqi Zhou, Zhenhai Wen, and Peng Gao. "Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1702512.

176) Teng Zhang, Xiangyue Meng, Yang Bai, Shuang Xiao, Chen Hu, Yinglong Yang, Haining Chen and Shihe Yang. "Profiling the organic cation-dependent degradation of organolead halide perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 1103-1111.

177) Kyle M. Fransishyn, Soumya Kundu, and Timothy L. Kelly. "Elucidating the Failure Mechanisms of Perovskite Solar Cells in Humid Environments Using In Situ Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 2127-2133.

178) Zubair Ahmad, Mansoor Ani Najeeb, R. A. Shakoor, Abdulla Alashraf, Shaheen A. Al-Muhtaseb, Ahmed Soliman & M. K. Nazeeruddin. "Instability in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells due to elemental migration and chemical composition changes". *Scientific Reports* (2017), 7, Article number: 15406.

3.d) PSCs sans-Plomb.

Bien que le Plomb ne représente pas de véritable risque si toutes les précautions sont mises en place, sa présence complexifie et augmente les coûts d'un futur processus de fabrication à grande échelle. Les Pérovskites employées en PSCs les plus efficaces sont de type $APbI_3$, avec A = MA^+, FA^+, ou Cs^+ (mentionné en **partie 2.a** de cette **introduction générale**). Elles possèdent un pourcentage massique en Plomb (Pb^{2+}) proche de 30%. Le challenge des scientifiques cherchant à réaliser des PSCs sans-Plomb consiste à substituer le Pb^{2+} par d'autres cations métalliques sans altérer les performances. Deux types de substitution sont en jeu: la substitution homovalente et la substitution hétérovalente.

Les éléments potentiels pour la substitution homovalente sont donc les éléments possédant un degré d'oxydation "+2", tels que les éléments bivalents du groupe 14 (groupe du Plomb), les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, les lanthanides. Cependant, nombre d'entre eux ne conviennent pas en raison de leur toxicité (Cd^{2+}, Hg^{2+}), d'une bande interdite trop importante du composé résultant, de leur radioactivité, ou d'un degré d'oxydation "+2" trop instable.[113] De plus, en tenant compte du facteur de tolérance de Goldschmidt, le nombre de ces éléments est réduit à une poignée d'entre eux, dont Mg^{2+}, quelques métaux de transition, et les éléments du groupe 14. Malheureusement, ces métaux de transition et Mg^{2+} ne peuvent substituer totalement Pb^{2+} sans détruire le réseau Pérovskite et les propriétés optoélectroniques recherchées en PSCs. Leur incorporation se limite donc au dopage de la Pérovskite, pouvant générer des états profonds dans la bande interdite et augmenter le rendement de photoluminescence.[113,179]

Finalement, les deux seuls candidats pour la substitution homovalente sont les éléments Ge^{2+} et Sn^{2+} du même groupe que le Plomb. Ces deux éléments ont une configuration électronique et des propriétés optoélectroniques très proches de celles du Pb^{2+} (entre autre une paire libre ns^2).[113] Ces deux éléments substituent parfaitement le Pb^{2+}. Les composés Pérovskites résultants montrent une bande interdite, une absorbance, et des propriétés de transport de charge adéquates pour une application en PSCs. Actuellement, les Pérovskites à base d'Sn^{2+} employées en PSCs telles que $FASnI_3$, montrent des rendements proche de 10%.[113,180] Ce rendement peut atteindre 13% pour les PSCs à base de $CsSnI_3$ sous

---

179) Binbin Luo, Fei Li, Ke Xu, Yan Guo, Ying Liu, Zhiguo Xia and Jin Z. Zhang. "B-Site doped lead halide perovskites: synthesis, band engineering, photophysics, and light emission applications". *J. Mater. Chem. C* (2019), 7, 2781-2808.

180) Efat Jokar, Cheng-Hsun Chien, Cheng-Min Tsai, Amir Fathi, and Eric Wei-Guang Diau. "Robust Tin-Based Perovskite Solar Cells with Hybrid Organic Cations to Attain Efficiency Approaching 10%". *Adv. Mater.* (2019), 31, 1804835.

forme de tiges quantiques.[181] Quant aux PSCs à base de Ge^{2+}, elles sont beaucoup moins répandues que leurs homologues Sn^{2+}, et elles présentent actuellement un rendement record de seulement 3,2%.[181] Bien que la toxicité de ces PSCs à base d'Sn^{2+}/Ge^{2+} est moindre, de gros progrès sont à accomplir en terme de durée de vie, en raison d'une oxydation très aisée de Sn^{2+}/Ge^{2+} en Sn^{4+}/Ge^{4+}.[181] Par ailleurs, à cause des très faibles performances obtenues, il existe très peu d'exemples de PSCs sans-Plomb à base d'autres éléments "2+". La substitution du Pb^{2+} par Cu^{2+} par exemple, engendre souvent des Pérovskites 2D telles que $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2CuBr_4$. Employée en PSCs, cette Perovskite 2D permet d'obtenir un PCE de seulement 0,63%, en partie à cause d'une conductivité bidimensionnelle défavorable et d'une faible absorbance.[181]

La substitution du Pb^{2+} par des éléments autres que divalents a mené les scientifiques vers l'utilisation des éléments trivalents Bi^{3+} et Sb^{3+} du groupe 15, lesquels possèdent une configuration électronique (ns^2np^0) et une électronégativité similaires au Pb^{2+}. De plus, le rayon ionique de Bi^{3+} (103 pm) est très proche de celui du Pb^{2+} (119 pm), faisant de cet élément un candidat adéquat.[181] Cependant, la plupart des phases iodobismutates obtenues ne possèdent pas un réseau inorganique Pérovskite, et par conséquent les propriétés associées. Parmi ces phases, le composé $MA_3Bi_2I_9$, constitué de groupements $[Bi_2I_9]^{3-}$ isolés, a tout de même démontré un PCE de 3,17% en cellule solaire.[182] La substitution des unités Pb^{2+} par des unités à valence mixte telles que Ag^+/Bi^{3+} a toutefois permis de conserver le réseau 3D Pérovskite, menant aux composés "double Pérovskites" tels que $Cs_2AgBiBr_6$ et Cs_2NaBiI_6, constitués d'une alternance d'octaèdres AgI_6/NaI_6 et BiI_6, et atteignant 2,5% et 0,4% de rendement en PSCs, respectivement.[183,184] Ces faibles rendements s'expliquent en partie par des propriétés de transport de charge moins efficaces.[185]

---

181) Lin-Jer Chen, Chia-Rong Lee, Yu-Ju Chuang, Zhao-Han Wu, and Chienyi Chen. "Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Quantum Rods with High-Performance Solar Cell Application". *J. Phys. Chem. Lett.* (2016), 7, 24, 5028-5035.

182) Sagar M. Jain, Dibya Phuyal, Matthew L. Davies, Meng Li, Bertrand Philippe, Catherine De Castro, Zhen Qiu, Jinhyun Kim, Trystan Watson, Wing Chung Tsoi, Olof Karis, Hakan Rensmo, Gerrit Boschloo, Tomas Edvinssond, James R. Durrant. "An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability". *Nano Energy* (2018), 49, 614-624.

183) Enrico Greul, Michiel L. Petrus, Andreas Binek, Pablo Docampo and Thomas Bein. "Highly stable, phase pure $Cs_2AgBiBr_6$ double perovskite thin films for optoelectronic applications". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 19972-19981.

184) Chu Zhang, Liguo Gao, Siowhwa Teo, Zhanglin Guo, Zhenhua Xu, Shuai Zhao and Tingli Ma. "Design of a novel and highly stable lead-free Cs_2NaBiI_6 double perovskite for photovoltaic application". *Sustainable Energy Fuels* (2018), 2, 2419-2428.

185) Robin Kentsch, Mirko Scholz, Jonas Horn, Derck Schlettwein, Kawon Oum, and Thomas Lenzer. "Exciton Dynamics and Electron−Phonon Coupling Affect the Photovoltaic Performance of the $Cs_2AgBiBr_6$ Double Perovskite". *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 45, 25940-25947.

L'utilisation des mixtes Ag^{+}/Bi^{3+} peut également mener à des phases non-Pérovskites, mais pour autant pas moins intéressantes, telles que le composé Ag_3BiI_6 de structure tridimensionnelle "Rudorffite".[186] Cette phase Rudorffite, employée en cellule solaire, a permis d'atteindre un PCE relativement élevé de 4,3%. De même qu'avec Bi^{3+}, la substitution du Pb^{2+} par Sb^{3+} a majoritairement conduit à l'obtention de phases antimonates non-Pérovskites, de dimensionnalité réduite, telles que $MA_3Sb_2I_9$, $MA_3Sb_2I_{9-x}Cl_x$, $MASbSI_2$, et (N-EtPy)[$SbBr_6$], révélant un PCE de 2,04%, 2,19%, 3,08%, et 3,8% en cellule solaire, respectivement.[187-190]
A l'heure actuelle, les valences mixtes M^{+}/Sb^{3+} n'ont pas permis de réaliser des cellules solaires avec un rendement significatif. Le Pb^{2+} a également été substitué par l'élément tétravalent Ti^{4+}, amenant au composé Cs_2TiBr_6.[191] Ce composé appartient à la famille des Pérovskites 0D à "lacune ordonnée" ("Vacancy-Ordered"), où certains sites métalliques de la structure Pérovskite sont régulièrement remplacés par des lacunes, exactement comme dans le composé référence Cs_2SnX_6.[192] Cs_2TiBr_6 a été employé en PSCs, et a permis d'atteindre un rendement de 3,3%.[191] Déjà mentionnées précédemment dans cette **introduction générale** (**partie 1.b**), les Pérovskites oxydes sont également utilisées en PSCs sans-Plomb, telles que la Pérovskite Bi_2FeCrO_6, avec un PCE record de 8,1%.[69]
Outre l'aspect sans-Plomb, tous ces composés à base de Bi, Sb, mixte Ag/Bi, Ti, oxydes, présentent une stabilité bien supérieure en conditions ambiantes. Cependant, la faible solubilité de certains précurseurs

---

186) Ivan Turkevych, Said Kazaoui, Eisuke Ito, Toshiyuki Urano, Koji Yamada, Hiroshi Tomiyasu, Hideo Yamagishi, Michio Kondo, and Shinji Aramaki. "Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites". *ChemSusChem* (2017), 10, 3754-3759.

187) Karunakara Moorthy Boopathi, Priyadharsini Karuppuswamy, Anupriya Singh, Chintam Hanmandlu, Lin Lin, Syed Ali Abbas, Chien Cheng Chang, Pen Cheng Wang, Gang Li and Chih Wei Chu. "Solution-processable antimony-based light absorbing materials beyond lead halide perovskites". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 20843-20850.

188) Fangyuan Jiang, Dongwen Yang, Youyu Jiang, Tiefeng Liu, Xingang Zhao, Yue Ming, Bangwu Luo, Fei Qin, Jiacheng Fan, Hongwei Han, Lijun Zhang, and Yinhua Zhou. "Chlorine-Incorporation-Induced Formation of the Layered Phase for Antimony-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 3, 1019-1027.

189) Riming Nie, Aarti Mehta, Byung-wook Park, Hyoung-Woo Kwon, Jino Im, and Sang Il Seok. "Mixed Sulfur and Iodide-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 3, 872-875.

190) Sergey A. Adonin, Lyubov A. Frolova, Maxim N. Sokolov, Gennady V. Shilov, Denis V. Korchagin, Vladimir P. Fedin, Sergey M. Aldoshin, Keith J. Stevenson, and Pavel A. Troshin. "Antimony (V) Complex Halides: Lead-Free Perovskite-Like Materials for Hybrid Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1701140.

191) Min Chen, Ming-Gang Ju, Alexander D. Carl, Yingxia Zong, Ronald L. Grimm, Jiajun Gu, Xiao Cheng Zeng, Yuanyuan Zhou, and Nitin P. Padture. "Cesium Titanium (IV) Bromide Thin Films Based Stable Lead-free Perovskite Solar Cells". *Joule* (2018), 2, 3, 558-570.

192) Annalise E. Maughan, Alex M. Ganose, David O. Scanlon, and James R. Neilson. "Perspectives and Design Principles of Vacancy-Ordered Double Perovskite Halide Semiconductors". *Chem. Mater.* (2019), 31, 4, 1184-1195.

de ces phases rend difficile la réalisation de films minces de qualité. De plus, lors du processus de mise en forme, des températures élevées (> 200°C) sont souvent nécessaires.

3.e) Progrès en stabilité via l'ingénierie de la cellule solaire.

Mentionnés précédemment (**partie 3.c**), les composants des PSCs, dont la Pérovskite, sont susceptibles de se dégrader en présence de plusieurs facteurs tels que l'humidité, l'oxygène, la lumière. Il émerge donc deux stratégies principales pour augmenter la stabilité et la durée de vie de ces PSCs. La première concerne toutes les modifications apportées au dispositif ou aux composants autres que la Pérovskite, c'est à dire les électrodes, l'ETL et l'HTL. Cette première stratégie est l'ingénierie de la cellule solaire.

L'encapsulation des PSCs est l'une des méthodes les plus efficaces pour améliorer la stabilité. Elle limite l'exposition à l'humidité et à l'oxygène, prévient les pertes irréversibles des espèces organiques et des halogénures volatiles suite à une exposition à la lumière et à la chaleur, et réduit les contraintes mécaniques lors de fluctuations thermiques.[167] Le verre et une résine Epoxy sont les encapsulants les plus efficaces actuellement pour les PSCs. Typiquement, une paroi de verre est déposée au dessus de la cellule, et la résine sur les bords, scellant hermétiquement l'ensemble. Cette isolation a démontré une résistance impressionnante à l'humidité et à l'oxygène, à des températures élevées, avec des PSCs restant stables pendant des milliers d'heures.[167] D'autres matériaux protecteurs peuvent être utilisés, tels que le Téflon ou l'oxyde Al_2O_3.[167] Via un processus de dépôt de couche atomique, l'ajout d'une fine couche protectrice (5 nm) d'Al_2O_3 peut également intervenir au sein même de la PSC, entre la couche Pérovskite et la couche HTL.[193] L'ajout de cette intercouche Al_2O_3 n'a pas d'effet négatif sur les performances des cellules, et permet de conserver 70% du PCE initial après 70 jours exposé à l'humidité ambiante, contre seulement 12% du PCE conservé pour les cellules références sans la couche d'Al_2O_3 (PSCs non encapsulées).[193]
Remplacer un composant par un autre plus résistant est également une stratégie prometteuse. Les dopants de l'HTL Spiro-MeOTAD (évoqués à la **partie 3.c**) peuvent être remplacés par d'autres dopants moins néfastes, améliorant sensiblement la stabilité de la cellule.[194] La couche Spiro-MeOTAD peut être entièrement échangée avec un HTL inorganique tel que CuSCN, beaucoup plus stable.[37] L'ETL TiO_2, sensible

---

193) Dibyashree Koushik, Wiljan J. H. Verhees, Yinghuan Kuang, Sjoerd Veenstra, Dong Zhang, Marcel A. Verheijen, Mariadriana Creatore and Ruud E. I. Schropp. "High-efficiency humidity-stable planar perovskite solar cells based on atomic layer architecture". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 91-100.

194) Tracy H. Schloemer, Jeffrey A. Christians, Joseph M. Luther and Alan Sellinger. "Doping strategies for small molecule organic hole-transport materials: impacts on perovskite solar cell performance and stability". *Chem. Sci.* (2019), 10, 1904-1935.

aux UV, peut être remplacé par l'oxyde ZnO par exemple, améliorant grandement la résistance de la PSC vis-à-vis des rayons UV.[37] La réalisation de PSCs inversées (p-i-n) accentue la résistance des cellules contre l'humidité de part le caractère plus hydrophobe du PCBM, et mène à une plus grande durée de vie de la cellule.[195] L'architecture des PSCs peut être simplifiée, aboutissant aux PSCs sans HTL et à base d'électrode de carbone. Ces PSCs simplifiées développent une stabilité nettement supérieure que les PSCs classiques, allant jusqu'à conserver entièrement son PCE initial pendant 10 000 heures (cellules scellées sous atmosphère ambiante, puis conservées à 55°C sous illumination solaire 24h/24, atmosphère ambiante).[34] Cette prouesse est due à l'électrode de carbone qui est inerte vis-à-vis de la migration des ions et intrinsèquement résistante à l'eau,[36] mais également à une modification apportée à la couche Pérovskite rendant celle-ci plus résistante.[34]

La seconde stratégie de la communauté scientifique concerne toutes les modifications chimiques apportées à la couche Pérovskite dans le but d'augmenter les performances et/ou la stabilité des PSCs. Ces modifications constituent l'ingénierie du matériau Pérovskite, avec comme référence le composé MAPI. L'**introduction spécifique** qui suit est entièrement consacrée aux progrès accomplis en stabilité des PSCs grâce à la chimie du matériau MAPI.

---

195) Jin Hyuck Heo, Hye Ji Han, Dasom Kim, Tae Kyu Ahn and Sang Hyuk Im. "Hysteresis-less inverted $CH_3NH_3PbI_3$ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency". *Energy Environ. Sci.* (2015), 8, 1602-1608.

Introduction spécifique: augmentation de la stabilité des PSCs par l'ingénierie du matériau Pérovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$.

Cette seconde introduction est consacrée à l'état de l'art des différentes modifications chimiques apportées au composé $(CH_3NH_3)PbI_3$ (MAPI) ces dernières années, dans le but d'améliorer la résistance de ce matériau ainsi que la durée de vie de la cellule solaire. Ces modifications peuvent être réparties en deux stratégies: remplacer ou ajouter.

1] Respect du facteur de Goldschmidt: stratégie de remplacement.

La Pérovskite MAPI est constituée des trois partenaires $CH_3NH_3^+$ (MA^+), Pb^{2+}, I^-, et leurs rayons ioniques sont en parfait accord avec le facteur de tolérance de Goldschmidt. Dans un premier temps, le monde scientifique a recherché un dérivé du MAPI, plus stable, en substituant l'un (ou plusieurs) des trois partenaires MA^+, Pb^{2+}, et I^-, par des homologues respectant le facteur de Goldschmidt. Cette substitution peut être totale ou partielle. Cette première et plus ancienne stratégie de "remplacement" n'a pas seulement permis d'améliorer la stabilité de la couche Pérovskite et des PSCs, mais a également contribué à améliorer le rendement des cellules.

1.a) Substitution du Plomb.

Mentionnée dans l'**introduction générale** (**partie 3.d**), la substitution totale du Pb^{2+} par ses homologues Ge^{2+} et Sn^{2+} a engendré des Pérovskites encore plus instables, alors que la substitution par les cations métalliques Bi^{3+} et Sb^{3+} a permis d'obtenir des matériaux plus stables, mais malheureusement le réseau Pérovskite n'est pas conservé et les rendements en cellules solaires sont très faibles. Néanmoins, des efforts ont été réalisés afin de réduire la teneur en Plomb par une substitution partielle de celui-ci.[196] La substitution partielle du Pb^{2+} par Sn^{2+}, entre autres, a été intensivement étudiée, conduisant aux phases de type $MAPb_{(1-x)}Sn_{(x)}I_3$. Dans ce type de phases, la structure Pérovskite est conservée quelque soit le pourcentage de teneur en Étain (x), et la bande interdite peut varier de 1,55 à 1,2 eV en fonction de la teneur, permettant à ces mixtes Pb/Sn d'obtenir la valeur parfaite de 1,35 eV selon Shockley-Queisser.

---

196) Ajay Kumar Jena, Ashish Kulkarni, and Tsutomu Miyasaka. "Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects". *Chem. Rev.* (2019), 119, 5, 3036-3103.

Actuellement, la valeur du PCE des PSCs à base de ces mixtes Pb/Sn est typiquement comprise entre 10 et 15%, avec un record de 18.03% pour 60% de teneur d'étain.[196,197] Bien que ce type de Pérovskite allégée en Plomb à faible bande interdite présente un grand intérêt pour les cellules solaires en tandem, aucun gain de stabilité n'a été observé. En revanche, il a été démontré qu'une substitution partielle du Pb^{2+} par Bi^{3+}, en faible quantité (5% molaire en solution des précurseurs), accentue la stabilité de la phase Pérovskite vis-à-vis de l'humidité dans l'air.[198,199] L'incorporation de Bi^{3+} a également eu pour conséquence de diminuer sensiblement la bande interdite, et a engendré un décalage bathochrome du spectre d'absorbance.[198] Les PSCs réalisées avec ces mixtes Pb/Bi ont révélé un PCE de 17.78%, conservé à hauteur de 62% après 1000 heures de vieillissement, contre seulement 400 heures pour les PSCs références 100% Plomb (conditions: 25°C, 30% humidité, non encapsulées, dans le noir).[199] D'autres cations métalliques tels que Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, ont également été employés afin de substituer partiellement le Pb^{2+}.[200] Ces études ont montré que même en faible quantité, certains de ces cations peuvent améliorer la stabilité de la phase Pérovskite. Les PSCs à base du composé $MAPb_{(1-x)}Ba_{(x)}I_3$ par exemple, possèdent une stabilité supérieure aux PSCs à base de MAPI dans les mêmes conditions de vieillissement.[200]

Malheureusement, le réseau Pérovskite iodoplombate ne supporte qu'un faible pourcentage (<10%) d'incorporation de ces cations au niveau des sites du Plomb. Par conséquent, l'impact positif de certains d'entre eux sur la stabilité de la phase Pérovskite est très limité.

1.b) Substitution de l'Iode.

Déjà évoquée dans l'**introduction générale** (**partie 2.a**), la substitution totale de l'halogénure I^- par ses homologues Br^- et Cl^- est bien connue. La Pérovskite bromoplombate $MAPbBr_3$ résultante possède une stabilité nettement supérieure que le MAPI vis-à-vis de l'humidité, et ce comportement est encore plus

---

197) Guiying Xu, Pengqing Bi, Shuhui Wang, Rongming Xue, Jingwen Zhang, Haiyang Chen, Weijie Chen, Xiaotao Hao, Yaowen Li, and Yongfang Li. "Integrating Ultrathin Bulk-Heterojunction Organic Semiconductor Intermediary for High-Performance Low-Bandgap Perovskite Solar Cells with Low Energy Loss". *Adv. Funct. Mater.* (2018), 28, 1804427.

198) Timothy D. Siegler, Daniel W. Houck, Shin Hum Cho, Delia J. Milliron, and Brian A. Korgel. "Bismuth Enhances the Stability of $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI) Perovskite under High Humidity". *J. Phys. Chem. C* (2019), 123, 1, 963-970.

199) Yanqiang Hu, Ting Qiu, Fan Bai, Xiaoliang Miao and Shufang Zhang. "Enhancing moisture-tolerance and photovoltaic performances of $FAPbI_3$ by bismuth incorporation". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 25258-25265.

200) Shun-Hsiang Chan, Ming-Chung Wu, Kun-Mu Lee, Wei-Cheng Chen, Tzu-Hao Lin and Wei-Fang Su. "Enhancing perovskite solar cell performance and stability by doping barium in methylammonium lead halide". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 18044-18052.

prononcé pour $MAPbCl_3$. Cela s'explique en partie par une énergie de formation de la liaison H–I beaucoup plus faible que celle de H–Br et de H–Cl. Lorsque ces Pérovskites sont donc exposées à l'humidité, les liaisons I–Pb sont alors plus facilement rompues que les liaisons Br–Pb et Cl–Pb.[201] Malheureusement, les propriétés optiques et électroniques sont fortement impactées lors de la substitution de l'Iode par le Brome ou le Chlore. La bande interdite du $MAPbBr_3$ est nettement supérieure à celle du MAPI, avec un spectre d'absorbance qui ne recouvre qu'une petite partie du domaine du visible (400-550 nm), diminuant drastiquement son efficacité en PSCs (PCE 10%). Cette croissance de la bande interdite est encore plus prononcée pour $MAPbCl_3$, avec une absorbance quasi nulle dans le domaine du visible, excluant l'utilisation de $MAPbCl_3$ en PSCs.[201]

En revanche, la substitution partielle de l'Iode par le Brome ou par le Chlore a permis d'apporter plusieurs effets positifs tout en préservant les propriétés optoélectroniques du MAPI. Bien que la grande différence de rayon ionique entre I^- et Cl^- limite le degré d'incorporation du Cl^- et par conséquent rend difficile la validation de sa présence, la couche Pérovskite $MAPbI_{(3-x)}Cl_{(x)}$ présente une morphologie et une cristallinité bien meilleures que le MAPI.[202] La présence des précurseurs $PbCl_2$ ou MACl ralentit la cristallisation, favorisant la formation de films minces aux tailles de grains supérieures, plus uniformes, améliorant ainsi le PCE en PSCs et la stabilité.[196,202] L'augmentation du PCE a été attribuée à l'augmentation de la longueur de diffusion des électrons pour le composé $MAPbI_{(3-x)}Cl_{(x)}$. Cependant, il est difficile d'attribuer cette plus grande longueur de diffusion et cette meilleure stabilité de $MAPbI_{(3-x)}Cl_{(x)}$ à la faible présence de Cl^- au sein du réseau Pérovskite. En effet, il est bien connu que ces deux phénomènes sont également reliés à la qualité du film mince.[196]

La substitution partielle de l'Iode par le Brome a également été entreprise. En 2013 ont été rapportées les premières PSCs à base de $MAPbI_{(3-x)}Br_{(x)}$ avec un PCE de 12%, et plus stables que les PSCs à base de MAPI.[196] La différence de rayon ionique entre I^- et Br^- étant moins prononcée que pour le Chlore, le degré d'incorporation de Br^- est peu limité. Par conséquent, la teneur plus élevée en Brome au sein du réseau permet d'augmenter efficacement la stabilité de la couche Pérovskite et des PSCs vis-à-vis de l'humidité (liaisons Br–Pb plus robustes que I–Pb).[196,202] La présence du Brome est directement vérifiable, entre autres par l'effet hypsochrome observé en absorption UV-visible. De plus, comme évoqué dans l'**introduction générale** (**3.c**), le composé MAPI est thermodynamiquement instable, mais la substitution partielle de

---

201) Qiong Wang, Nga Phung, Diego Di Girolamo, Paola Vivo and Antonio Abate. "Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2019), 12, 865-886.

202) Ziran Zhao, Feidan Gu, Haixia Rao, Senyun Ye, Zhiwei Liu, Zuqiang Bian, and Chunhui Huang. "Metal Halide Perovskite Materials for Solar Cells with Long-Term Stability". *Adv. Energy Mater.* (2019), 9, 1802671.

l'Iode par le Brome (ou le Chlore) permet de modifier cet aspect, permettant ainsi l'obtention de la Pérovskite $MAPbI_{(3-x)}Br_{(x)}$ thermodynamiquement stable.[171]

Néanmoins, les Pérovskites à halogénures mixtes $MAPbI_{(3-x)}Br_{(x)}$ souffrent de l'apparition rapide d'une ségrégation photoinduite des phases MAPI et $MAPbBr_3$, conséquence de la migration des halogénures.[201] Cette ségrégation génère de nombreux défauts au sein du matériau Pérovskite et conduit à une dégradation rapide des performances de la cellule. Toutefois, cette ségrégation des phases est réversible après un court moment dans le noir total.

1.c) Substitution du Méthylammonium.

Le cation Méthylammonium (MA^+) est le principal responsable de la dégradation rapide du MAPI en présence d'humidité ou de chaleur. La majorité des recherches effectuées ont concerné la substitution de ce dernier par un cation moins hydrophile et/ou moins volatile. Néanmoins, comme pour la substitution du site du Pb^{2+} et de l'I^-, la substitution du 3ème site MA^+ est soumise à la relation du facteur de Goldschmidt mentionnée dans l'**introduction générale** (**partie 2.b**). En conséquence, pour les iodoplombates le rayon ionique du cation du 3ème site doit être compris entre 1,64 et 2,59 Å. Cette contrainte limite fortement le nombre des cations possibles, qu'ils soient inorganiques ou organiques. Finalement, parmi les cations alcalins (Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) ou les cations organiques (Formamidinium (FA^+), Imidazolium (IA^+), Diméthylammonium, Ethylammonium, Guanidinium, Acétamidinium), seuls le Cs^+, le FA^+, et l'IA^+ possèdent un rayon ionique adapté (voir **Figures 15a** et **15b**).[196,203,204] Cependant, à l'heure actuelle aucune Pérovskite $(IA)PbI_3$ n'a été rapportée, certainement à cause de la taille trop importante du cation IA^+. Seuls les cations Cs^+ et FA^+, malgré leurs facteurs de Goldschmidt limites, peuvent substituer totalement le cation MA^+, conduisant aux Pérovskites $FAPbI_3$ (FAPI) et $CsPbI_3$. Les autres cations sont soit trop grands (facteur de Goldschmidt supérieur à 1), soit trop petits (facteur de Goldschmidt inférieur à 0.8).

La Pérovskite alternative FAPI présente une longueur de diffusion des charges et une stabilité thermique supérieures au composé MAPI, ainsi qu'un domaine d'absorbance encore plus large que le MAPI.[196,205] La

---

203) Gregor Kieslich, Shijing Sun and Anthony K. Cheetham. "Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog". *Chem. Sci.* (2014), 5, 4712-4715.

204) Juan-Pablo Correa-Baena, Michael Saliba, Tonio Buonassisi, Michael Grätzel, Antonio Abate, Wolfgang Tress, Anders Hagfeldt. "Promises and challenges of perovskite solar cells". *Science* (2017), 358, 6364, 739-744.

205) Farzaneh Arabpour Roghabadi, MaryamAlidaei, Seyede Maryam Mousavi, Tahereh Ashjari, Ali Shokrolahzadeh Tehrani, Vahid Ahmadi and Seyed Mojtaba Sadrameli. "Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX_3 to 2D Ruddlesden–Popper perovskite absorbers". *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 5898-5933.

bande interdite du FAPI est inférieure, estimée à 1,47-1,49 eV, contre 1,55 eV pour le MAPI, s'approchant ainsi un peu plus de la valeur idéale de 1,35 eV pour une application en PSCs.[196,201] Avec sa bande interdite mieux adaptée et son front d'absorption étendu jusqu'à 800 nm, le FAPI est donc en mesure d'outrepasser les performances photovoltaïques du MAPI. Malgré des intensités de courant en circuit fermé (I_{sc}) supérieures, à l'heure actuelle les PSCs à base de FAPI montrent un PCE régulièrement 2 à 3% inférieur à celui des PSCs à base de MAPI, en raison de facteurs de formes (FF) plus faibles.[196] Le PCE record des PSCs à base de FAPI (pur) est tout de même de 20.02%, mais il n'a pas progressé depuis 2015.[206] Quant à la Pérovskite alternative $CsPbI_3$, elle possède une excellente stabilité thermique comme la majeure partie des composés inorganiques. Cependant $CsPbI_3$ possède une bande interdite relativement élevée, près de 1,7 eV, défavorable pour une utilisation en PSCs à jonctions simples. Par conséquent, le PCE record des PSCs à base de $CsPbI_3$ n'est que de 15,7% .[201,205,207] En revanche, avec une telle bande interdite, le $CsPbI_3$ présente un grand intérêt pour les cellules solaires en tandem.

a)

Cation	Rayon Ionique (Å)	Facteur de Goldschmidt
Sodium (Na^+)	1.02	0.67
Potassium (K^+)	1.38	0.75
Rubidium (Rb^+)	1.52	0.78
Césium (Cs^+)	1.67	0.81
Méthylammonium (MA^+)	2.17	0.91
Formamidinium (FA^+)	2.53	0.99
Imidazolium (IA^+)	2.58	1.00
Diméthylammonium (DMA^+)	2.72	1.03
Ethylammonium (EA^+)	2.74	1.03
Guanidinium (Gua^+)	2.78	1.04
Acétamidinium (Ac^+)	2.78	1.04

b)

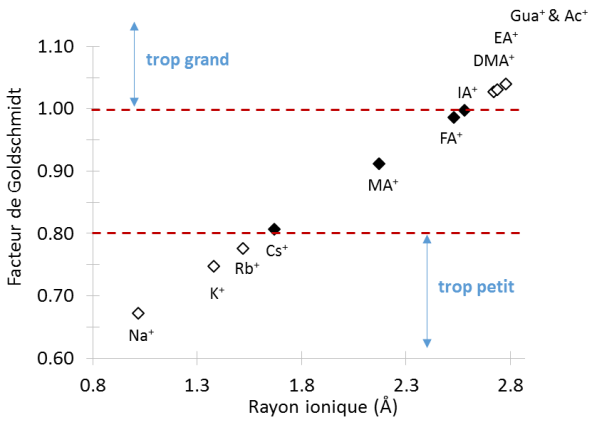


Figure 15. a) *Rayons ioniques et facteurs de Goldschmidt calculés de certains cations candidats à la substitution du MA^+.* ***b)*** *Figure représentant la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt en fonction du rayon ionique des cations.*

Les Pérovskites FAPI et $CsPbI_3$ possèdent cependant un problème majeur: elles souffrent d'une instabilité de phase à température ambiante en présence d'humidité. Ces deux Pérovskites ne sont pas thermodynamiquement stables, une température élevée est nécessaire pour pouvoir obtenir le réseau

206) Woon Seok Yang, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, Sang Il Seok. "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange". *Science* (2015), 348, 6240, 1234-1237.

207) Pengyang Wang, Xingwang Zhang, Yuqin Zhou, Qi Jiang, Qiufeng Ye, Zema Chu, Xingxing Li, Xiaolei Yang, Zhigang Yin & Jingbi You. "Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells". *Nature Communications* (2018), 9, Article number: 2225.

Pérovskites 3D [PbI_3]. Les composés FAPI et $CsPbI_3$ de phase Pérovskite, appelés phases "α", ne sont obtenus qu'à partir de 150°C et 300°C, respectivement.[205] Dès retour à température ambiante, ces Pérovskites α-FAPI et α-$CsPbI_3$ subissent un changement de phase, se transformant en leurs polymorphes respectifs δ-FAPI et δ-$CsPbI_3$. Cette transformation "α vers δ" s'effectue en très peu de temps en présence d'humidité. Ces polymorphes sont jaunes, possèdent un réseau inorganique [PbI_3] 1D non-Pérovskite, des propriétés optoélectroniques très médiocres, et sont donc inefficaces en PSCs.[205]

La substitution partielle du cation MA^+ par d'autres homologues a également été étudiée. Cette stratégie a majoritairement mené aux Pérovskites $FA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$ et $Cs_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$. Le remplacement partiel de MA^+ par Cs^+, même en petite quantité, a permis d'améliorer de manière remarquable la stabilité thermique. Une étude a montré que le MAPI se dégrade complètement lorsqu'il est chauffé à 200°C pendant 10 minutes, alors que $Cs_{(0.05)}MA_{(0.95)}PbI_3$ est quasiment intact dans les mêmes conditions.[196] Une autre étude a démontré que $Cs_{(0.10)}MA_{(0.90)}PbI_3$ présente une stabilité vis-à-vis de l'humidité légèrement supérieure. Sous illumination continue, conditions ambiantes avec 40% de taux d'humidité, le MAPI montre les premiers signes de dégradation après seulement 3 heures d'exposition, alors qu'aucune dégradation n'a été amorcée pour $Cs_{(0.10)}MA_{(0.90)}PbI_3$.[208] Le rendement record des PSCs à base de $Cs_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$ est cependant relativement faible, avec 18,45% pour x = 0,10,[209] alors que celui-ci atteint 21,38% pour les Pérovskites $FA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$ (avec x = 0,15).[121] Étant moins volatile que MA^+, l'incorporation de FA^+ augmente également la stabilité thermique de manière efficace, mais malheureusement FA^+ est plus hygroscopique, et $FA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$ présente donc une plus grande vulnérabilité à l'humidité.[196]

D'autres substitutions partielles ont mené aux composés Pérovskites $DMA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$, $Gua_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$, et $HA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$, avec les abréviations DMA^+, Gua^+, et HA^+ pour Diméthylammonium, Guanidinium, et Hydrazinium, respectivement. Plusieurs compositions du composé $DMA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$ ont été obtenues, sous forme de monocristaux et de films, jusqu'à x = 0,25 (proportion en solution des précurseurs). La présence de DMA^+ au sein du réseau a permis d'obtenir la phase Pérovskite cubique à température ambiante, ainsi que d'améliorer efficacement la stabilité thermique en présence d'humidité. Les PSCs à base de $DMA_{(0.05)}MA_{(0.95)}PbI_3$ ont atteint un rendement de 18,6%, conservé à hauteur de 74% après 168

---

208) Yue Chang, Li Wang, Jiliang Zhang, Zhongmin Zhou, Chongwen Li, Bingbing Chen, Lioz Etgar, Guanglei Cui and Shuping Pang. "CH_3NH_2 gas induced (110) preferred cesiumcontaining perovskite films with reduced PbI_6 octahedron distortion and enhanced moisture stability". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 4803-4808.

209) Seongrok Seo, Seonghwa Jeong, Changdeuck Bae, Nam-Gyu Park, and Hyunjung Shin. "Perovskite Solar Cells with Inorganic Electron- and Hole-Transport Layers Exhibiting Long-Term (≈500 h) Stability at 85 °C under Continuous 1 Sun Illumination in Ambient Air". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1801010.

heures de vieillissement, contre seulement 35% pour les PSCs MAPI, sous les mêmes conditions (85°C, air ambiant, 50% humidité).[210] M. K. Nazeeruddin *et al.* ont rapporté la substitution partielle de MA^+ par Gua^+, conduisant au composé $Gua_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$ (x maximal = 0.25), thermiquement plus stable que son homologue MAPI, et atteignant même un PCE maximal de 20,15% pour x = 0.14.[211] Une autre étude révèle le remplacement partiel du MA^+ par les cations HA^+, de rayon ionique équivalent au MA^+,[196] aboutissant à la Pérovskite $HA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$. Bien qu'un PCE de 11,6% ait tout de même été obtenu pour x = 0,10 (en solution des précurseurs), la stabilité en conditions ambiantes n'a pas été évaluée. Ceci n'a rien d'étonnant vu le caractère dangereusement instable et hautement toxique de l'Hydrazinium.[212]

1.d) Alliages de cations et halogénures, riches en Formamidinium.

Bien qu'il soit difficile de trouver dans la littérature des études de stabilité relatives entre les composés MAPI, α-FAPI, α-$CsPbI_3$, $FA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$, $Cs_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$, $Gua_{(1-x)}MA_{(x)}PbI_3$, et $DMA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$, le composé α-FAPI semble pourtant être le composé le plus stable en conditions ambiantes, et par chance il possède également les propriétés optoélectroniques les plus adaptées pour les PSCs en jonction simple. Les recherches scientifiques se sont donc focalisées sur les Pérovskites à base de FA^+. En effet, l'instabilité thermodynamique intrinsèque du α-FAPI en conditions ambiantes, en particulier en présence d'humidité, peut être minimisée.

En 2014, Grätzel *et al.* ont rapporté pour la première fois la possibilité de réaliser des PSCs riches en FA^+, à base de la Pérovskite à cations mixtes $MA_{(x)}FA_{(1-x)}PbI_3$.[213] Dans cette étude, il est précisé que la substitution partielle (dès x = 0.20) de FA^+ par MA^+ a permis d'inhiber la formation de la phase δ-FAPI lors du processus de réalisation du film mince, et que les PSCs à base du mixte des cations MA/FA ont montré des performances supérieures à celles à base de α-FAPI.

---

210) Feng Shao, Peng Qin, Dong Wang, Guoqing Zhang, Bo Wu, Jianqiao He, Wei Peng, Tze Chien Sum, Deliang Wang, and Fuqiang Huang. "Enhanced Photovoltaic Performance and Thermal Stability of $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite through Lattice Symmetrization". *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019), 11, 1, 740-746.

211) Alexander D. Jodlowski, Cristina Roldán-Carmona, Giulia Grancini, Manuel Salado, Maryline Ralaiarisoa, Shahzada Ahmad, Norbert Koch, Luis Camacho, Gustavo de Miguel and Mohammad Khaja Nazeeruddin. "Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells". *Nature Energy* (2017), 2, 972-979.

212) Azat F. Akbulatov, Lyubov A. Frolova, Denis V. Anokhin, Kirill L. Gerasimov, Nadezhda N. Dremova and Pavel A. Troshin. "Hydrazinium-loaded perovskite solar cells with enhanced performance and stability". *J. Mater. Chem. A* (2016), 4, 18378-18382.

213) Norman Pellet, Peng Gao, Giuliano Gregori, Tae-Youl Yang, Mohammad K. Nazeeruddin, Joachim Maier, and Michael Grätzel. "Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting". *Angew. Chem. Int. Ed.* (2014), 53, 3151-3157.

En 2015, Seok *et al.* ont révélé la possibilité d'allier le mixte des cations MA/FA avec le mixte des halogénures I/Br, aboutissant à l'alliage $MA_{(x)}FA_{(1-x)}PbI_{(3-3x)}Br_{(3x)}$, avec $0 \leq x \leq 0.30$.[214] Ils ont observé que la substitution partielle simultanée de FA^+ et I^- par MA^+ et Br^-, respectivement, a conduit à un effet synergique stabilisant la phase Pérovskite α-FAPI, et ralentissant par conséquent le retour à la phase δ-FAPI. Dans cette étude aussi les rendements des PSCs à base de l'alliage ont dépassé ceux des PSCs à base de FAPI.

En 2016, Zhu *et al.* ont publié pour la première fois la Pérovskite à cations mixtes $Cs_{(x)}FA_{(1-x)}PbI_3$.[82] En considérant l'étape de recuit lors de la réalisation du film mince, la substitution partielle de FA^+ par Cs^+, typiquement x = 0,15, permet d'obtenir la phase cubique Pérovskite (phase α) à une température inférieure (125°C), et sans la présence de la phase δ-FAPI. De plus, Zhu *et al.* ont montré que les films minces de $Cs_{(0.15)}FA_{(0.85)}PbI_3$ étaient plus stables que leurs homologues α-FAPI en présence de 90% d'humidité. Cette étude révèle que la stabilisation de la phase α-FAPI par l'incorporation de Cs^+ est bien plus efficace que pour la Pérovskite à cations mixte $FA_{(x)}MA_{(1-x)}PbI_3$.[196] Cette tendance s'explique probablement par la plus grande différence de rayon ionique entre Cs^+ et FA^+ qu'entre MA^+ et FA^+. En effet, selon le raisonnement de Zhu *et al.*, le facteur de Goldschmidt du Cs^+ étant de 0,8, celui-ci est plus apte que le MA^+ (facteur de Goldschmidt ≈ 0,9) à contrebalancer la valeur élevée du facteur de ≈1,0 du α-FAPI, et donc à stabiliser la phase cubique Pérovskite (voir **Figure 16**).[82] Outre cela, le Cs^+ est moins polaire que le MA^+ et moins susceptible d'interagir avec les molécules d'eau, ce qui contribue également à la meilleure stabilité de $Cs_{(x)}FA_{(1-x)}PbI_3$ en présence d'humidité.

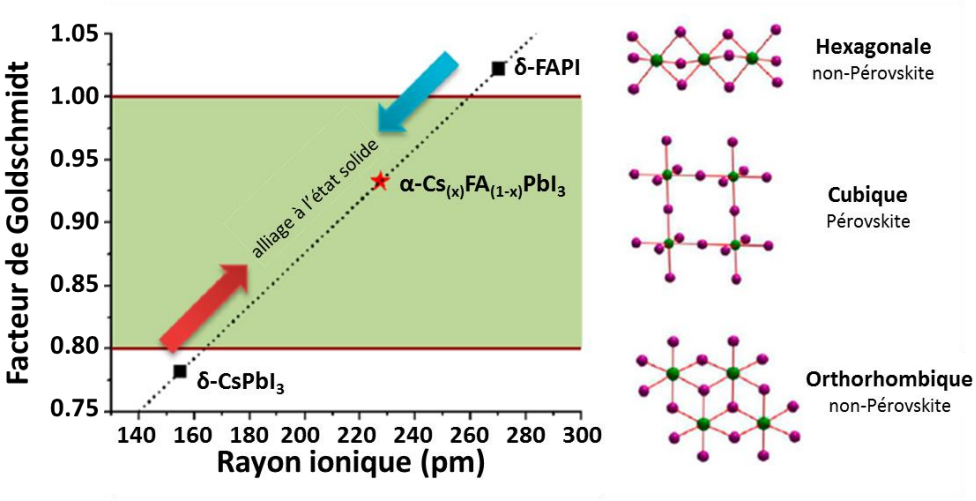


Figure 16. *Corrélations entre le facteur de tolérance et la structure cristalline de la phase $Cs_{(x)}FA_{(1-x)}PbI_3$. Figure provenant de la référence[82].*

---

214) Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo & Sang Il Seok. "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells". *Nature* (2015), 517, 476-480.

Après un tel succès, les Pérovskites à alliages "cations et halogénures mixtes", riches en FA^+, se sont complexifiées et étendues aux alliages $(Cs,MA)_{0.15}FA_{0.85}PbI_{2.55}Br_{0.45}$ et $(Rb,Cs,MA)_{0.15}FA_{0.85}PbI_{2.55}Br_{0.45}$. Ces alliages triples et quadruples cations ont montré une cristallinité plus élevée, une photo-stabilité plus importante, des tailles de grains accrues, des rendements en PSCs régulièrement supérieurs à 22%,[215-218] et des hystérésis I-V diminuées voir supprimées.[201] Bien qu'à l'heure actuelle l'incorporation des cations Rb^+ au sein du réseau Pérovskite n'a pas pu être vérifiée,[219] son facteur de Goldschmidt (0,78) assez proche de celui du Cs^+ (0,81) laisse penser qu'il est probable qu'une petite proportion de Rb^+ puisse substituer FA^+. Cependant d'autres études affirment que le Rb^+ est ségrégué en surface des grains, et joue plutôt un rôle de passivation.[201]

En dépit des effets bénéfiques de la présence de MA^+ pour la cristallinité et pour l'efficacité de la cellule, ainsi que de Br^- pour la stabilité de la phase α, la volatilité de MA^+ et l'ouverture de la bande interdite induite par Br^- sont néfastes pour les PSCs.[220] Saliba *et al.* ont récemment rapporté la réalisation de PSCs à base de l'alliage $(Rb,Cs)_x(FA)_{1-x}PbI_3$. Ils ont mesuré un rendement de 20,35%, et ont observé une stabilité considérablement améliorée, ouvrant ainsi la voie vers les alliages efficaces sans MA^+ et sans Br^-.[220]

La stratégie de remplacement appliquée depuis 2013 a donc conduit à améliorer sensiblement la stabilité de la couche Pérovskite vis à vis de l'humidité et la chaleur. En complément des progrès réalisés en ingénierie des cellules, cette chimie du matériau Pérovskite riche en FA^+ a également contribué à des PSCs de plus en plus performantes.

---

215) Yicheng Zhao, Hairen Tan, Haifeng Yuan, Zhenyu Yang , James Z. Fan, Junghwan Kim, Oleksandr Voznyy, Xiwen Gong, Li Na Quan, Chih Shan Tan, Johan Hofkens, Dapeng Yu, Qing Zhao & Edward H. Sargent. "Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells". *Nature Communications* (2018), 9, Article number: 1607.

216) Michael Grätzel. "The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells". *Acc. Chem. Res.* (2017), 50, 3, 487-491.

217) Michael Saliba, Taisuke Matsui, Konrad Domanski, Ji-Youn Seo, Amita Ummadisingu, Shaik M. Zakeeruddin, Juan-Pablo Correa-Baena, Wolfgang R. Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel. "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance". *Science* (2016), 354, 6309, 206-209.

218) Ji-Youn Seo, Hui-Seon Kim, Seckin Akin, Marko Stojanovic, Elfriede Simon, Maximilian Fleischer, Anders Hagfeldt, Shaik M. Zakeeruddin and Michael Grätzel. "Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 2985-2992.

219) Dominik J. Kubicki, Daniel Prochowicz, Albert Hofstetter, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, and Lyndon Emsley. "Phase Segregation in Cs-, Rb- and K-Doped Mixed-Cation $(MA)_x(FA)_{1-x}PbI_3$ Hybrid Perovskites from Solid-State NMR". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 40, 14173-14180.

220) Silver-Hamill Turren-Cruz, Anders Hagfeldt, Michael Saliba. "Methylammonium-free, high-performance and stable perovskite solar cells on a planar architecture". *Science* (2018), 362, 6413, 449-453.

2] Au delà du facteur de Goldschmidt: stratégie de l'ajout.

Bien que la présence majoritaire de FA^+ et les présences minoritaires de $Rb^+/Cs^+/MA^+/Br^-$ au sein de ces alliages ont démontré leur efficacité, il est difficile d'obtenir une répartition homogène de ces ions sur de grands domaines du film mince. Par ailleurs, il a été récemment démontré que ces Pérovskites à multiples cations et halogénures présenteraient en cas de commercialisation des impacts environnementaux plus négatifs que pour le composé MAPI.[221] De plus, cette stratégie de remplacement est à bout de souffle, à cause du choix limité des substituants imposé par le facteur de Goldschmidt, et par conséquent la grande majorité des alliages possibles ont déjà été étudiés.

Un peu plus récemment, une autre approche d'ingénierie chimique du MAPI a donc été abordée. Elle consiste à employer des additifs qui ne respectent pas le facteur de Goldschmidt, souvent des cations organiques trop volumineux, ou des cations inorganiques trop petits. Cette stratégie d'ajouter au lieu de remplacer à conduit à des résultats étonnants, procurant un nouvel élan dans le domaine de la chimie du matériau Pérovskite.

2.a) PHs 2D.

Déjà mentionnée dans l'**introduction générale** (**partie 2.c**), l'utilisation de cations organiques $R\text{-}NH_3^+$ trop volumineux induit une réduction de dimensionnalité du réseau Pérovskite [PbI_3]. Ces cations larges, nommés espaceurs (cations A'), sont certes incorporés, mais sur un 4ème site, autre que ceux du MA^+, du Pb^{2+}, et de I^-. Les PHs 2D, typiquement $(A')_2(MA)_{n-1}[Pb_nI_{3n+1}]$, ont été intensivement étudiées ces derniers temps dans le domaine des PSCs, principalement les PHs 2D avec $n \geq 3$. En effet, les PHs 2D avec n = 1-2 présentent un domaine d'absorbance et une énergie de liaison des excitons inappropriés pour les PSCs .[222] En 2014, Karunadasa *et al.* ont réalisé des PSCs à base de la PH 2D $(PEA)_2(MA)_{n-1}[Pb_nI_{3n+1}]$, avec PEA^+ = Phényléthylammonium et n = 3, en conditions humides, avec un rendement maximal de 4,73%.[222] Les films minces du $(PEA)_2(MA)_2[Pb_3I_{10}]$ et du MAPI ont été exposés à 52% humidité pendant 46 jours, et sans surprise le MAPI s'est dégradé en PbI_2, alors qu'aucune dégradation n'a été amorcée pour $(PEA)_2(MA)_2[Pb_3I_{10}]$. Effectivement, la présence des cations PEA^+, relativement hydrophobes, intercalés

---

221) Jaume-Adria Alberola-Borras, Rosario Vidal and Ivan Mora-Sero. "Evaluation of multiple cation/anion perovskite solar cells through life cycle assessment". *Sustainable Energy Fuels* (2018), 2, 1600-1609.

222) Ian C. Smith, Eric T. Hoke, Diego Solis-Ibarra, Michael D. McGehee, and Hemamala I. Karunadasa. "A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability". *Angew. Chem.* (2014), 126, 11414-11417.

entre les couches Pérovskites $(MA)_2[Pb_3I_{10}]$, accentue fortement la résistance à l'humidité du matériau. En 2015, Kanatzidis *et al.* ont publié des PSCs à base de $(BA)_2(MA)_{n-1}[Pb_nI_{3n+1}]$, avec BA^+ = Butylammonium et un PCE de 2,39% et 4,02% pour n = 3 et n = 4, respectivement.[223] Grace à l'hydrophobicité de la chaîne alkyle des cations BA^+, les films n = 3 ont révélé une excellente stabilité à l'humidité, lesquels sont stables 2 mois en présence de 40% d'humidité. Cependant les feuillets inorganiques des PHs 2D ont tendance à cristalliser parallèlement à la surface de TiO_2. Les performances des PHs 2D (n = 3-4) en PSCs étaient donc relativement médiocres en raison de cette orientation préférentielle, laquelle impose un transport de charge perpendiculaire aux feuillets, ce qui est défavorable en raison du caractère isolant des cations espaceurs PEA^+ et BA^+.[224] Néanmoins, Kanatzidis *et al.* ont observé qu'à partir de n = 4, les feuillets inorganiques auraient une tendance naturelle à s'orienter verticalement.[223]

En 2016, Mohite *et al.*, ont appliqué un processus de déposition à haute température (150°C), "hot-casting", promouvant cette orientation verticale. En conséquence, les films $(BA)_2(MA)_3[Pb_4I_{13}]$ réalisés ont révélé une haute qualité cristalline où les feuillets inorganiques s'orientent perpendiculairement à la surface du PEDOT:PSS.[225] Ces PSCs p-i-n $(BA)_2(MA)_3[Pb_4I_{13}]$ ont atteint un PCE de 12,52%, conservé à hauteur de 90% après plus de 2000 heures avec 60% d'humidité (encapsulées), contre seulement une dizaine d'heures pour les PSCs MAPI. Le composé $(BA)_2(MA)_3[Pb_4I_{13}]$ a également démontré une photo-stabilité nettement supérieure au MAPI. La technique du hot-casting consiste à chauffer préalablement les substrats FTO/PEDOT:PSS à une température de 150 ° C juste avant le dépôt par centrifugation (spin-coating) de la solution Pérovskite, laquelle est chaude également (≈ 80°C).[225] Très récemment, Choi *et al*. ont étudié l'origine de cette croissance verticale de $(BA)_2(MA)_3[Pb_4I_{13}]$ accentuée par hot-casting.[226,227]

---

223) Duyen H. Cao, Constantinos C. Stoumpos, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp, and Mercouri G. Kanatzidis. "2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications". *J. Am. Chem. Soc.* (2015), 137, 24, 7843-7850.

224) Yani Chen, Yong Sun, Jiajun Peng, Junhui Tang, Kaibo Zheng, and Ziqi Liang. "2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics". *Adv. Mater.* (2017), 1703487.

225) Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Constantinos C. Stoumpos, Reza Asadpour, Boris Harutyunyan, Amanda J. Neukirch, Rafael Verduzco, Jared J. Crochet, Sergei Tretiak, Laurent Pedesseau, Jacky Even, Muhammad A. Alam, Gautam Gupta, Jun Lou, Pulickel M. Ajayan, Michael J. Bedzyk, Mercouri G. Kanatzidis & Aditya D. Mohite. "High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells". *Nature* (2016), 536, 312-316.

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

227) Alexander Z. Chen, Michelle Shiu, Xiaoyu Deng, Mustafa Mahmoud, Depei Zhang, Benjamin J. Foley, Seung-Hun Lee, Gaurav Giri, and Joshua J. Choi. "Understanding the Formation of Vertical Orientation in Two-dimensional Metal Halide Perovskite Thin Films". *Chem. Mater.* (2019), 31, 4, 1336-1343.

Étant donné qu'une croissance aléatoire intervient dans un milieu isotrope, cette croissance anisotropique verticale s'amorce donc à l'interface air/solution et/ou à l'interface solution/substrat. Il est bien connu que les PHs 2D n ≤ 3 présentent une orientation préférentielle horizontale à cause d'interactions de Van Der Waals nombreuses entre les cristaux formés en solution et le substrat. Cependant, pour $(BA)_2(MA)_3[Pb_4I_{13}]$, Choi *et al.* ont montré que la nucléation et la croissance cristalline via hot casting prenaient place uniquement à l'interface air/solution. Ils ont également vérifié qu'il était tout à fait possible d'obtenir la même orientation verticale quelque soit la nature du substrat (PEDOT, SnO_2, NiO, TiO_2 compact, TiO_2 méso-poreux). Concrètement, lors de l'étape de centrifugation, le contact avec l'air relativement froid, ainsi que l'évaporation de molécules de solvant, favorisent une super-saturation à l'interface air/solution. Cette super-saturation déclenche la cristallisation à l'interface avec l'air plutôt qu'avec le substrat, favorisant ainsi la croissance verticale de $(BA)_2(MA)_3[Pb_4I_{13}]$ (voir **Figure 17**).[226,227]

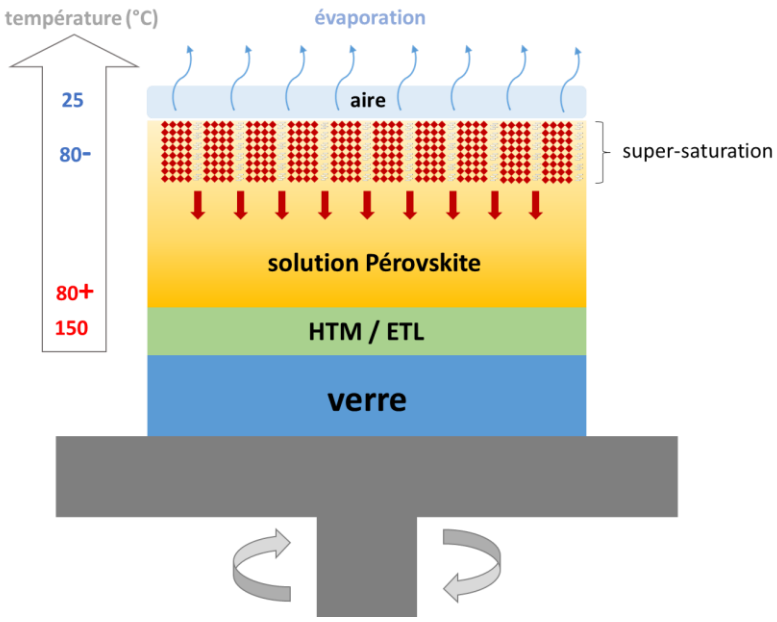


Figure 17. *Schéma représentant l'origine de l'orientation verticale des feuillets inorganiques des PHs 2D obtenue lors du processus de centrifugation par hot-casting.*

Grace au processus de hot-casting, les PHs 2D "pures" (n unique), n ≤ 4, ont vu leur efficacité en PSCs augmentée tout en conservant leur excellente stabilité en conditions ambiantes. Pour n ≥ 5, le film mince Pérovskite est systématiquement composé d'un mélange de PHs 2D à n multiples, lequel sera un peu plus détaillé à la **partie 2.c** de cette **introduction spécifique**. Le rendement des PSCs (régulières ou inversées) à base de ces PHs 2D n ≤ 4 classiques, utilisant les cations PEA^+ et BA^+, est de nos jours typiquement compris

entre 12 et 14%.[228-231] Ces PHs 2D classiques n'ont pas été les seules étudiées et exploitées en PSCs. L'utilisation du cation Gua^+ a conduit aux PHs 2D originales $(Gua)(MA)_nPbnI_{3n+1}$, où les cations Gua^+ et une partie des cations MA^+ jouent le même rôle de cation espaceur.[232] Les compositions n = 3 et n = 4 de ces PHs à base de Gua^+ ont atteint un PCE de 7,26% et 12,8%, respectivement.[232,233] L'utilisation du dication $\{H_3N\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_3\}^{2+}$ (PDA^{2+}) a abouti aux PHs 2D $(PDA)(MA)_nPbnI_{3n+1}$, relativement stables à l'humidité, présentant un PCE de 13,0% pour n = 4.[234] Les PSCs à base de la PHs 2D $(ThMA)_2(MA)_{n-1}PbnI_{3n+1}$ (n = 3, $ThMA^+$ = 2 thiophèneméthylammonium) possèdent un rendement élevé de 15,42%, et une meilleure stabilité que MAPI.[235] Une autre étude a démontré la possibilité d'utiliser un polymère organique aminé, le polyethylenimine (PEI), en tant que cation espaceur, générant les PHs 2D $(PEI)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n = 3 et 5).[236] Outre leur excellente tolérance à l'humidité, ces PHs à base de PEI ont montré des PCE de 6,99% (n = 3) et 8,77% (n = 5) pour une surface active de 2,32 cm^2. Une autre étude remarquable, concernant la

---

228) Xu Zhang, Xiaodong Ren, Bin Liu, Rahim Munir, Xuejie Zhu, Dong Yang, Jianbo Li, Yucheng Liu, Detlef-M. Smilgies, Ruipeng Li, Zhou Yang, Tianqi Niu, Xiuli Wang, Aram Amassian, Kui Zhao and Shengzhong (Frank) Liu. "Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 2095-2102.

229) Jian Qing, Xiao-Ke Liu, Mingjie Li, Feng Liu, Zhongcheng Yuan, Elizaveta Tiukalova, Zhibo Yan, Martial Duchamp, Shi Chen, Yuming Wang, Sai Bai, Jun-Ming Liu, Henry J. Snaith, Chun-Sing Lee, Tze Chien Sum, and Feng Gao. "Aligned and Graded Type-II Ruddlesden–Popper Perovskite Films for Efficient Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1800185.

230) Jiehuan Chen, Xiaomei Lian, Yingzhu Zhang, Weitao Yang, Jun Li, Minchao Qin, Xinhui Lu, Gang Wu and Hongzheng Chen. "Interfacial engineering enables high efficiency with a high open-circuit voltage above 1.23 V in 2D perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 18010-18017.

231) Ning Zhou, Yiheng Shen, Liang Li, Shunquan Tan, Na Liu, Guanhaojie Zheng, Qi Chen, and Huanping Zhou. "Exploration of Crystallization Kinetics in Quasi Two-Dimensional Perovskite and High Performance Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 1, 459-465.

232) Chan Myae Myae Soe, Constantinos C. Stoumpos, Mikaël Kepenekian, Boubacar Traoré, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Binghao Wang, Claudine Katan, Ram Seshadri, Aditya D. Mohite, Jacky Even, Tobin J. Marks, and Mercouri G. Kanatzidis. "New Type of 2D Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space, $(C(NH_2)_3)(CH_3NH_3)_nPb_nI3_{n+1}$: Structure, Properties, and Photovoltaic Performance". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 45, 16297-16309.

233) Chunqing Ma, Ming-Fai Lo and Chun-Sing Lee. "A simple method for phase control in two-dimensional perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 18871-18876.

234) Chunqing Ma, Dong Shen, Tsz-Wai Ng, Ming-Fai Lo, and Chun-Sing Lee. "2D Perovskites with Short Interlayer Distance for High-Performance Solar Cell Application". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1800710.

235) Hongtao Lai, Bin Kan, Tingting Liu, Nan Zheng, Zengqi Xie, Tong Zhou, Xiangjian Wan, Xiaodan Zhang, Yongsheng Liu, and Yongsheng Chen. "Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite with Nanorodlike Morphology for Solar Cells with Efficiency Exceeding 15%". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 37, 11639-11646.

236) Kai Yao, Xiaofeng Wang, Yun-xiang Xu, Fan Li, and Lang Zhou. "Multilayered Perovskite Materials Based on Polymeric-Ammonium Cations for Stable Large-Area Solar Cell". *Chem. Mater.* (2016), 28, 9, 3131-3138.

PH 2D atypique $(MA)_2PbI_4$, a montré qu'il était possible de réduire la dimensionnalité du réseau $[PbI_3]$ avec seulement MA^+, réduisant considérablement la distance entre les feuillets inorganiques en comparaison des PHs 2D classiques employant des cations espaceurs volumineux (9,08 Å pour $(MA)_2PbI_4$ contre 13,39 Å pour $(BA)_2PbI_4$).[237] Les PSCs à base de $(MA)_2PbI_4$ détiennent le record actuel pour les 2D de 16,92% de rendement, accompagné d'une très bonne stabilité. Néanmoins, les PHs 2D possèdent une bande interdite plus large que leurs homologues 3D.[223,224] Par conséquent, en PSCs à jonction simple, le rendement des PHs 2D aura probablement du mal à atteindre celui des PHs 3D dans les années à venir. En revanche, avec leur stabilité importante et leur bande interdite supérieure, les 2D présentent un fort intérêt pour les cellules solaires en Tandem.

2.b) Passivation.

Il existe un très grand nombre de cations organiques relativement volumineux, mais la plupart sont inadaptés et ne permettent pas d'obtenir de PHs 2D, malgré le large inventaire des cations espaceurs employés dans les PHs 2D.[89] Certains de ces cations inadaptés ont tout de même récemment été employés en tant qu'additifs lors du processus de cristallisation du film Pérovskite (MAPI, alliages). Cette approche a abouti à une passivation du film polycristallin, et a considérablement amélioré la stabilité et le rendement des PSCs.[238]

La passivation consiste à contrôler le taux de cristallisation et provoquer une nucléation homogène lors de l'étape de centrifugation et de recuit. L'additif organique est ajouté dans la solution Pérovskite avant centrifugation, ou dans l'anti-solvant durant l'étape de "dripping" qui intervient pendant la centrifugation.[238] L'additif interagit avec Pb^{2+} en solution, formant une phase intermédiaire sous forme d'un complexe [MAI-PbI_2-additif], ralentissant le taux de cristallisation, et promouvant ainsi la formation de films denses et homogènes.[238] Les grains monocristallins sont plus compacts, plus rapprochés, leur taille est considérablement augmentée, allant même jusqu'à 5 µm,[239] réduisant ainsi le rapport surface/volume. Déjà mentionnées dans l'**introduction générale** (**partie 3.a**), les surfaces de ces grains sont une source

---

237) Xuejie Zhu,a Zhuo Xu, Shengnan Zuo, Jiangshan Feng, Ziyu Wang, Xiaorong Zhang, Kui Zhao, Jian Zhang, Hairui Liu, Shashank Priya, Shengzhong Frank Liu and Dong Yang. "Vapor-fumigation for record efficiency two-dimensional perovskite solar cells with superior stability". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 3349-3357.

238) Hong Zhang, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Wallace C. H. Choy. "Perovskite Photovoltaics: The Significant Role of Ligands in Film Formation, Passivation, and Stability". *Adv. Mater.* (2019), 31, 1805702.

239) Ranyun Wu, Jianjian Yao, Siliang Wang, Xiaowen Zhou, Qiang Wang, Liang Gao, Weisheng Ding, Xin Dang, and Wei Zeng. "Ultracompact, Well-Packed Perovskite Flat Crystals: Preparation and Application in Planar Solar Cells with High Efficiency and Humidity Tolerance". *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019), accepted. DOI: 10.1021/acsami.8b17300.

importante de recombinaison des charges, à cause entre autres de la présence d'ions non liés.[238] Diminuer cette surface totale a donc permis d'augmenter le taux de charges collectées, diminuer l'hystérésis I-V, et accroitre le rendement des PSCs.[238,239] De plus, dans la mesure où les molécules d'eau s'infiltrent par la surface des grains lors d'une exposition à l'humidité, la stabilité du film polycristallin passivé se voit elle aussi nettement améliorée.[240] Dans le cas où l'additif organique réside en surface des grains, même après l'étape de recuit du film, le terme "crosslinking" est employé. Ce terme décrit les jointures que forment les additifs organiques entre les grains, formant ainsi une fine barrière protectrice, relativement hydrophobe, vis-à-vis de l'humidité (voir **Figure 18**).[238]

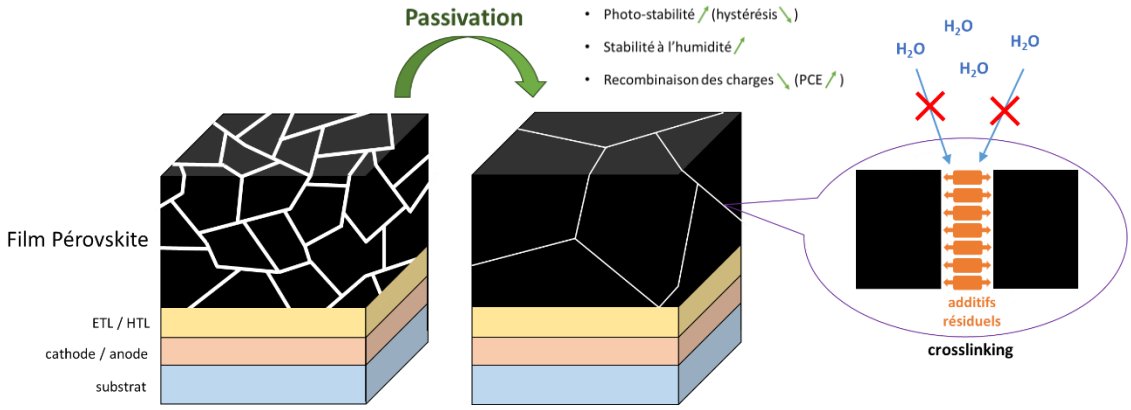


Figure 18. *Schéma récapitulatif du phénomène de passivation du film Pérovskite.*

Loin de toutes les citer, les molécules organiques employées pour passiver la couche Pérovskite sont généralement les acides 5-Aminovalérique (5-Ava) et 3-Aminopropanoïque, le Diméthylsulfoxyde (DMSO), l'urée, la Thiourée, la Pyridine, la dopamine, le N-méthhylpyrolidone (NMP), les acides alkylphosphoniques, etc...[238] Les cations inorganiques, trop petits selon le facteur de Goldschmidt, tels que Na^+ et K^+ (et peut-être Rb^+), ont également été utilisés pour passiver efficacement le film Pérovskite.[241,242]

---

240) Qi Wang, Bo Chen, Ye Liu, Yehao Deng, Yang Bai, Qingfeng Dong and Jinsong Huang. "Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 516-522.

241) Mojtaba Abdi-Jalebi, Zahra Andaji-Garmaroudi, Stefania Cacovich, Camille Stavrakas, Bertrand Philippe, Johannes M. Richter, Mejd Alsari, Edward P. Booker, Eline M. Hutter, Andrew J. Pearson, Samuele Lilliu, Tom J. Savenije, Hakan Rensmo, Giorgio Divitini, Caterina Ducati, Richard H. Friend & Samuel D. Stranks. "Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation". *Nature* (2018), 555, 497-501.

242) Yihua Chen, Nengxu Li, Ligang Wang, Liang Li, Ziqi Xu, Haoyang Jiao, Pengfei Liu, Cheng Zhu, Huachao Zai, Mingzi Sun, Wei Zou, Shuai Zhang, Guichuan Xing, Xinfeng Liu, Jianpu Wang, Dongdong Li, Bolong Huang, Qi Chen & Huanping Zhou. "Impacts of alkaline on the defects property and crystallization kinetics in perovskite solar cells". *Nature Communications* (2019), 10, Article number: 1112.

2.c) Mixte 2D-3D (2D n grand, 2D n multiples, quasi-2D...).

Du point de vue de la chimie, la frontière entre la passivation et ce qui est appelé dans la littérature les "mixtes 2D-3D", ou "2D n grand", ou "quasi-2D", ou encore "2D n multiples", est très mince. Les mixtes 2D-3D, comme leur nom l'indique, sont associés à un mélange de PHs 2D et 3D. Ces mixtes peuvent être considérés comme des PHs 2D possédant une valeur moyenne de n relativement grande ($n \geq 5$), ou à des PHs 2D possédant de multiples valeurs de n. Pour faire simple, les films minces Pérovskites 2D-3D sont le résultat de l'incorporation, plus ou moins aléatoire, en faible quantité, de cations organiques espaceurs (BA^+, PEA^+, 5-Ava, benzylammonium, ...).[243-246] L'intercalation de ces cations au sein du réseau Pérovskite 3D conduit à la formation de PHs 2D, sur des domaines plus ou moins étendus, et de composition (n) variable (voir **Figure 19**). Souvent, la répartition des PHs 2D est aléatoire (Figure **19a**), il est donc difficile d'évaluer précisément l'homogénéité et la distribution au sein du film. Néanmoins, les PSCs à base de ces mixtes 2D-3D aléatoires présentent une meilleure stabilité et un PCE équivalent à leurs homologues 3D.

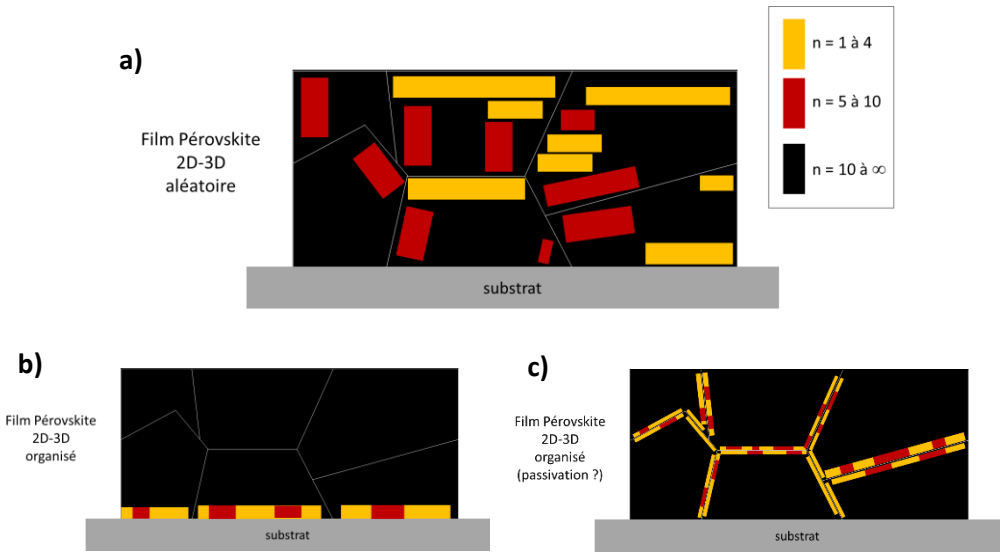


Figure 19. *Figure schématique décrivant les PHs mixte 2D-3D.*

---

243) Anurag Krishna, Sébastien Gottis, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Frédéric Sauvage. "Mixed Dimensional 2D/3D Hybrid Perovskite Absorbers: The Future of Perovskite Solar Cells?". *Adv. Funct. Mater.* (2019), 29, 1806482.

244) Rafael Quintero-Bermudez, Aryeh Gold-Parker, Andrew H. Proppe, Rahim Munir, Zhenyu Yang, Shana O. Kelley, Aram Amassian, Michael F. Toney and Edward H. Sargent. "Compositional and orientational control in metal halide perovskites of reduced dimensionality". *Nature Materials* (2018), 17, 900-907.

245) Yani Chen, Shuang Yu, Yong Sun, and Ziqi Liang. "Phase Engineering in Quasi-2D Ruddlesden–Popper Perovskites". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 2627-2631.

246) Ting Qiu, Yanqiang Hu, Fan Bai, Xiaoliang Miao and Shufang Zhang. "Improved performance and stability of perovskite solar cells by incorporating gamma-aminobutyric acid in $CH_3NH_3PbI_3$". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 12370-12379.

Le même comportement est observé pour les mixtes 2D-3D qui possèdent une certaine organisation au sein du film. Huang *et al.* ont montré que les PHs 2D à faibles valeurs de n (n = 2 majoritaire, probablement une distribution globale de 1 ≤ n ≤4 voir 1 ≤ n ≤10) peuvent cristalliser préférentiellement à l'interface avec l'HTL/ETL (**Figure 19b**), induisant ainsi une croissance verticale de haute qualité cristalline des PHs 2D pour 10 ≤ n ≤ ∞.[247] Dans cette étude, le cation espaceur employé est le 3-bromobenzylammonium, et les PSCs réalisées ont conservé plus de 82% de leur rendement initial (18,2%) après 2400 heures sous une humidité de 40% (non encapsulées), et ont également maintenu leurs performances pendant 60 secondes en immersion dans l'eau. Une autre étude a révélé que les PHs 2D à faibles valeurs de n (annoncé n = 1, probablement un mixte 1 ≤ n ≤10) peuvent aussi se situer préférentiellement à la surface des grains, réalisant ainsi une sorte de passivation (**Figure 19c**).[248] Cette fois-ci, le cation espaceur qui a été employé est le EDBE (= 2,2-{ethylenedioxy}bis{ethylammonium}), et le PCE maximal atteint est relativement élevé, 21,06%, et conservable à hauteur de 90% après 3000 heures à l'air libre.

Bien qu'il soit difficile à l'heure actuelle d'évaluer précisément la composition (n), la localisation, et les domaines de chaque PHs 2D présentes, cette stratégie des PHs mixtes 2D-3D est en train de devenir l'une des approches la plus crédible pour améliorer la stabilité des PSCs tout en maintenant les rendements élevés obtenus avec les PHs 3D.

2.d) PHs 3D déficientes (creuses).

Dans la situation des mixtes 2D-3D (aléatoires ou organisés), l'intercalation dans le réseau initialement 3D des cations organiques, trop larges selon le facteur de Goldschmidt, est hétérogène. Il existe localement dans le film mince des domaines relativement riches en cations organiques (1 ≤ n ≤ 4), lesquels sont responsables de l'augmentation de la stabilité du film Pérovskite. Plus récemment, le groupe de Kanatzidis a rapporté la famille des PHs 3D iodoplombates creuses (nommée "hollow").[249] Cette famille 3D hollow

---

247) Rong Yang, Renzhi Li, Yu Cao, Yingqiang Wei, Yanfeng Miao, Wen Liang Tan, Xuechen Jiao, Hong Chen, Liangdong Zhang, Qing Chen, Huotian Zhang, Wei Zou, Yuming Wang, Ming Yang, Chang Yi, Nana Wang, Feng Gao, Christopher R. McNeill, Tianshi Qin, Jianpu Wang, and Wei Huang. "Oriented Quasi-2D Perovskites for High Performance Optoelectronic Devices". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1804771.

248) Pengwei Li, Yiqiang Zhang, Chao Liang, Guichuan Xing, Xiaolong Liu, Fengyu Li, Xiaotao Liu, Xiaotian Hu, Guosheng Shao, and Yanlin Song. "Phase Pure 2D Perovskite for High-Performance 2D–3D Heterostructured Perovskite Solar Cells". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1805323.

249) Ioannis Spanopoulos, Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Emily C. Schueller, Oleg Y. Kontsevoi, Ram Seshadri, and Mercouri G. Kanatzidis. "Unraveling the Chemical Nature of the 3D "Hollow" Hybrid Halide Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 17, 5728-5742.

est obtenue par l'incorporation d'une certaine quantité de cations organiques éthylènediammonium ($NH_3CH_2CH_2NH_3^{2+}$, abrégé "en^{2+}") au sein du réseau Pérovskite 3D. Contrairement aux mixtes 2D-3D où l'intercalation des cations volumineux favorise localement la formation de PHs 2D, l'incorporation des dications en^{2+} est le résultat de la substitution relativement homogène de certaines quantités de monocations A^+ (MA^+, FA^+), de Pb^{2+}, et de I^- (de la structure 3D $APbI_3$) par les dications en^{2+}, générant une structure "creuse" mais tout en préservant le caractère 3D du réseau Pérovskite (voir **Figure 20**). La formulation de cette famille hollow proposée par le groupe de Kanatzidis est $(en)_x(A)_{1-x}(Pb)_{1-0.7x}(I)_{3-0.4x}$.

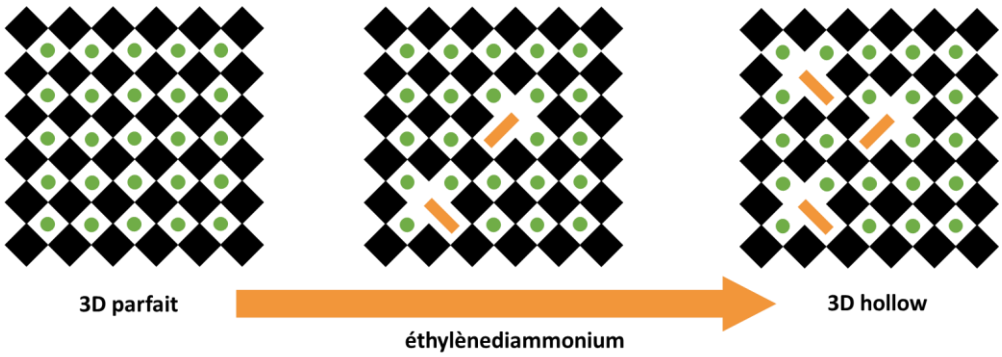


Figure 20. *Illustration schématique du réseau Pérovskite 3D parfait du MAPI (ou α-FAPI) et de sa transformation en réseau 3D hollow via l'incorporation progressive des cations en^{2+}. Octaèdres $[PbI_6]$ en noir; cations MA^+/FA^+ en vert; cations en^{2+} en orange. Figure provenant de la référence*[249].

Cependant, à l'heure actuelle aucune réalisation de films minces de ces PHs hollow iodoplombates n'a été rapportée, ne permettant pas ainsi de juger l'influence de l'incorporation des cations en^{2+} sur la stabilité du matériau et l'efficacité en PSCs. Néanmoins, le groupe de Kanatzidis a démontré que la famille hollow homologue à base d'Étain (Sn^{2+}), sous forme de films minces, possède une stabilité à l'air libre nettement supérieure que les références $MASnI_3$ et $FASnI_3$, ainsi que des rendements en PSCs bien plus élevés (7,14% contre 1,40% pour la référence 3D).[250,251] Ce même groupe a également obtenu la famille hollow à l'Étain

---

250) Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Menghua Zhu, Lingling Mao, Ioannis Spanopoulos, Jian Liu, Oleg Y. Kontsevoi, Michelle Chen, Debajit Sarma, Yongbo Zhang, Michael R. Wasielewski, Mercouri G. Kanatzidis. "Enhanced photovoltaic performance and stability with a new type of hollow 3D perovskite {en}$FASnI_3$". *Science Advances* (2017), 3, 8, e1701293.

251) Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Ioannis Spanopoulos, Lingling Mao, Michelle Chen, Michael R. Wasielewski, and Mercouri G. Kanatzidis. "Efficient Lead-Free Solar Cells Based on Hollow {en}$MASnI_3$ Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 41, 14800-14806.

via l'utilisation de cations organiques encore plus imposants, nommés par ce groupe le propylènediammonium (H_3C-$CH(NH_3)$-$CH_2NH_3^{2+}$, abrégé pn^{2+}) et le triméthylènediammonium ($H_3N(CH_2)_3NH_3^{2+}$, abrégé tn^{2+}).[252] Une augmentation des performances en PSCs a également été observée pour ces deux dernières PHs hollow, en comparaison avec la référence $FASnI_3$ (5,85% contre 2,53%), principalement due à une meilleure qualité du film mince.
En résumé, les PHs hollow présentent un certain avantage en comparaison des mixtes 2D-3D. En effet, la distribution des cations organiques volumineux dans le film mince, responsables de l'augmentation de la stabilité, est bien plus homogène chez les PHs hollow. De plus, le caractère 3D du point de vue coordination est conservé chez les PHs hollow, dans tout le volume du film mince, ce qui est favorable pour le transport des charges en PSCs.

Finalement, cette nouvelle approche d'ingénierie chimique du MAPI, qui ne respecte pas les limitations imposées par le facteur de Goldschmidt, offre un nombre de possibilités bien plus important que pour les PHs 3D $APbX_3$ limitées aux 3 sites A, Pb, et X. En effet, cette stratégie de l'ajout d'un 4ème partenaire (un 4ème site), indépendant du facteur de Goldschmidt, permet dorénavant d'appréhender plus ouvertement la chimie de ces Pérovskites, et par conséquent de très nombreuses combinaisons chimiques sont encore à explorer, avec des ligands que la communauté scientifique n'aurait pas pensé utiliser auparavant. En particulier, l'originalité des PHs hollow montre que le réseau Pérovskite 3D est adaptable, modulable, et ne se limite pas à $[PbI_3]$. Cette famille originale permet d'envisager de multiples structures intermédiaires entre 2D et 3D, pouvant allier stabilité et performance en PSCs.

---

252) Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Ioannis Spanopoulos, Michelle Chen, Michael R. Wasielewski, and Mercouri G. Kanatzidis. "Diammonium Cations in the $FASnI_3$ Perovskite Structure Lead to Lower Dark Currents and More Efficient Solar Cells". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 1470-1476.

Chapitre 1: Pérovskite $(CH_3NH_3)PbI_3$ déficiente en Plomb et en Iode (*d*-MAPI).

L'objectif de cette thèse fut d'améliorer la stabilité en conditions ambiantes de la Pérovskite iodoplombate photo-active en PSCs via l'ingénierie chimique, sans altérer les performances des cellules. L'ingénierie employée fut l'utilisation d'un 4ème partenaire ne respectant pas le facteur de Goldschmidt. Les résultats obtenus durant cette thèse sont séparés en 3 chapitres dans ce manuscrit. Ce premier chapitre décrit la synthèse et les caractérisations du composé MAPI déficient en Plomb et en Iode, nommé "*d*-MAPI", découvert dans notre groupe en 2016-2017.[253] Le *d*-MAPI peut être assimilé aux PHs 3D creuses présentées précédemment,[249] à la différence que les "cavités" sont auto-organisées. De plus, il a été possible d'obtenir ce composé original sous forme de cristaux, de poudres, et de films minces. Des tests de stabilité ainsi qu'un premier essai en PSCs ont également été réalisés. Le *d*-MAPI est une solution solide de formulation $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, où HEA^+ correspond au cation hydroxyéthylammonium ($HOCH_2CH_2NH_3^+$), et où $0 \leq x \leq 0,20$. Dans ce chapitre, les composés nommés **1**, **2**, **3**, **4**, et **5** correspondent aux 5 compositions *d*-MAPI suivantes: x = 0,10 (**1**), x = 0,13 (**2**), x = 0,16 (**3**), x = 0,19 (**4**), et x = 0,20 (**5**).

1] Synthèse.

Tous les matériaux ont été préparés à partir de poudres de PbI_2 (99%, Sigma-Aldrich), d'une solution aqueuse de méthylamine (40% massique, Sigma-Aldrich), d'éthanolamine ($HOCH_2CH_2NH_2$) purifié par recristallisation (≥99,5%, Sigma-Aldrich), d'acide hydroiodique (aqueux, 57% massique, Sigma-Aldrich), de diméthylformamide (DMF) anhydre (99,8%, Sigma-Aldrich), d'acétate d'éthyle pur (Carlo Erba Reagents), et de chlorobenzène anhydre (99,8%, Sigma-Aldrich).

1.a) Cristaux *d*-MAPI.

Les cristaux de MAPI et de *d*-MAPI ont été obtenus par la méthode de diffusion lente liquide-gaz (**Figure 21a**), avec pour solvant l'acide hydroiodique ($HI_{(aq)}$) et pour anti-solvant l'éthanol ou l'acétate d'éthyle. Pour le composé référence MAPI, la solution des précurseurs est préparée par l'ajout de 300 mg de PbI_2

---

253) Antonin Leblanc, Nicolas Mercier, Magali Allain, Jens Dittmer, Vincent Fernandez, and Thierry Pauporté. "Lead- and Iodide-Deficient $(CH_3NH_3)PbI_3$ (d-MAPI): The Bridge between 2D and 3D Hybrid Perovskites". *Angew. Chem.* (2017), 129, 16283-16288.

et de 50,4 mg de méthylamine aqueuse dans 1,5 mL d'$HI_{(aq)}$, en accord avec les stœchiométries 1/1 (méthylamine/PbI_2). Pour le *d*-MAPI, la solution des précurseurs est préparée par l'ajout de 300 mg de PbI_2, de 33,6 mg de méthylamine aqueuse, et de 33,1 ± 6,6 mg d'éthanolamine dans 1,5 mL d'$HI_{(aq)}$, en accord avec les stœchiométries 2,5 ± 0,5/2/3 (éthanolamine/méthylamine/PbI_2). La solution des précurseurs est agitée pendant 20 minutes à température ambiante jusqu'à dissolution complète. Toujours à température ambiante, cette solution est ensuite placée dans un récipient clos saturé de vapeurs d'éthanol ou d'acétate d'éthyle. Après seulement 1 ou 2 jours de diffusion, des cristaux millimétriques de MAPI ou de *d*-MAPI sont obtenus (**Figure 21b**). Les cristaux de MAPI présentent une couleur noire et une forme tétraédrique, alors que les cristaux de *d*-MAPI possèdent une forme en croix et peuvent être noirs ou rouges en fonction de leur composition (x).

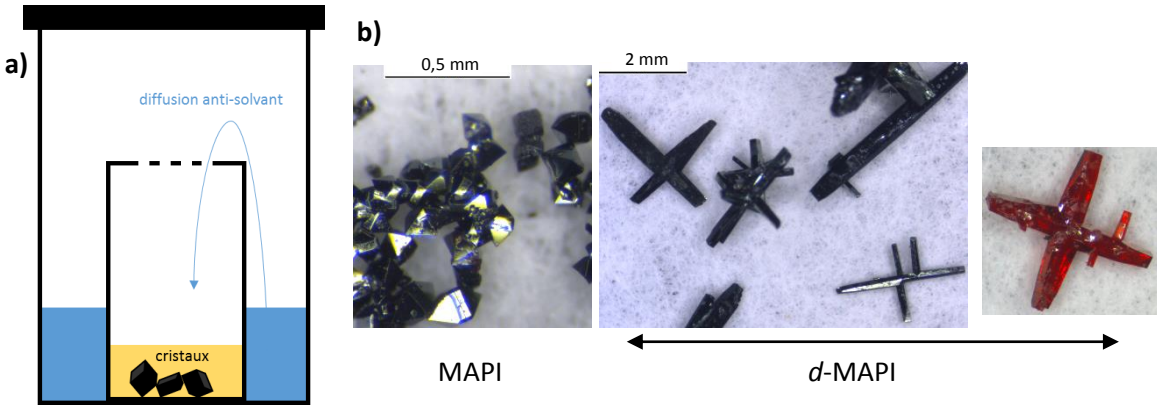


Figure 21. a) *Illustration d'une diffusion lente liquide-gaz.* ***b)*** *Photographies au microscope des cristaux MAPI et d-MAPI obtenus par diffusion lente liquide-gaz.*

1.b) Poudres *d*-MAPI.

Le MAPI ainsi que le *d*-MAPI peuvent être obtenus rapidement, en grande quantité, et en phases pures par précipitation immédiate. La solution des précurseurs du MAPI est préparée par l'ajout de PbI_2 et de méthylamine aqueuse dans du $HI_{(aq)}$ en accord avec les stœchiométries 1/1 (méthylamine/PbI_2) pour une concentration en PbI_2 = 0,43 mol.L^{-1}. Les 5 solutions des précurseurs des composés **1** à **5** *d*-MAPI sont préparées par l'ajout de PbI_2, de méthylamine aqueuse, et d'éthanolamine dans du $HI_{(aq)}$, en accord avec les stœchiométries 1/2/3 (**1**), 1,5/2/3 (**2**), 2/2/3 (**3**), 2,5/2/3 (**4**), et 3/2/3 (**5**) (éthanolamine/méthylamine/PbI_2, respectivement) et pour une concentration en PbI_2 = 0,43 mol.L^{-1}. La solution des précurseurs est ensuite agitée pendant 20 minutes à température ambiante jusqu'à dissolution complète. Toujours à température ambiante, cette solution est additionnée (en une seule fois) dans de l'acétate d'éthyle pur (10 à 20 mL), provoquant une précipitation immédiate. Les poudres

précipitées sont ensuite filtrées, lavées à l'acétate d'éthyle pur (2 à 3 fois), puis séchées à 60 °C pendant 20 minutes dans une étuve. Les poudres MAPI, **1**, et **2** obtenues sont noires, alors que les poudres de **3**, **4**, et **5** ont une teinte rouge qui s'accentue progressivement (**Figure 22**).

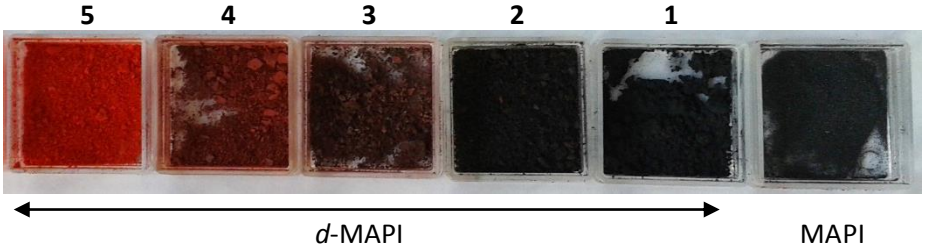


Figure 22. *Photographie des poudres précipitées des composés MAPI, **1**, **2**, **3**, **4**, et **5**.*

1.c) Films minces *d*-MAPI.

Les films minces de MAPI et *d*-MAPI (**1** à **5**) ont été réalisés par centrifugation en voie liquide (spin coating) en une étape, et en conditions ambiantes à l'air libre. Les substrats verre/FTO (Fluorine-Tin oxyde) Tec7 Pilkington ont été préalablement lavés dans une solution de soude à 2,5 mol.L^{-1} (solvant éthanol), puis rincés plusieurs fois à l'éthanol, puis séchés par un flux d'air, suivi d'un programme de température de 30 minutes à 450 °C sur plaque chauffante. La solution des précurseurs a été préparée par la dissolution de PbI_2, d'Iodure de méthylamonium (MAI, préalablement synthétisé, **Annexe 1**), et d'Iodure d'hydroxyéthylammonium (HEAI, préalablement synthétisé, **Annexe 2**) dans du DMF, en accord avec les stœchiométries 0/1/1 (MAPI), 0,32/0,90/1 (**1**), 0,53/0,78/1 (**2**), 0,69/0,69/1 (**3**), 0,78/0,66/1 (**4**), et 0,92/0,60/1 (**5**) ($HEAI/MAI/PbI_2$), pour une concentration en PbI_2 = 1,2 mol.L^{-1}. Avant d'amorcer la centrifugation, 50 µL de la solution des précurseurs sont déposés sur le substrat verre/FTO. Le programme de centrifugation appliqué est en 2 paliers: un premier palier à 2500 rotations par minutes (rpm) durant 10 secondes, puis un deuxième à 5000 rpm pendant 30 secondes. Autour de 30 secondes du programme total, 500 µL de chlorobenzène sont ajoutés sur le film en cours de rotation (dripping). Après centrifugation, les films sont placés sur une plaque chauffante à 105 °C pendant 15 à 30 minutes. Comme pour les poudres, les films MAPI, **1**, et **2** obtenus sont noirs, alors que les films **3**, **4**, et **5** ont une teinte progressivement rouge qui augmente avec la concentration en HEA^+ (**Figure 23**).

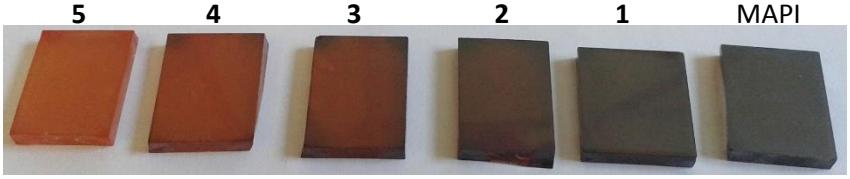


Figure 23. *Photographie des films minces MAPI, **1**, **2**, **3**, **4**, et **5**.*

2] Structure cristalline.

Le détail des appareils de diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudres est donné en **Annexe 3**.

2.a) Diffraction des rayons X sur monocristal.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été menée sur plusieurs monocristaux (plusieurs compositions) de *d*-MAPI, révélant une structure cristalline comparable. Les enregistrements des données ont été réalisés à plusieurs températures comprises entre 100 et 300 Kelvins, mais malheureusement aucun n'a permis de déterminer la position des cations organiques. De plus, les enregistrements réalisés à basse température ont conduit à une mise en ordre avec abaissement de symétrie qui n'a pas permis d'obtenir plus d'informations.

En se focalisant sur les résultats obtenus à température ambiante avec un de ces monocristaux (de composition x = 0,18), l'analyse DRX a révélé que le *d*-MAPI cristallise dans la maille tétragonale a = b = 14,312 Å, c = 6,366 Å, α = β = γ = 90°, V = 1303,9 $Å^3$ (voir **Annexe 4**). La résolution de structure a été effectuée dans le groupe d'espace P4/m, conduisant à un réseau inorganique original (voir **Figure 24a**). Du point de vue coordination, les octaèdres PbI_6 (en gris) se propagent dans les trois directions de l'espace par partage de sommets, le *d*-MAPI est donc une PH 3D. Cependant, la présence des monocations hydroxyéthylammonium ($HOCH_2CH_2NH_3^+$, abrégé HEA^+) a induit une substitution partielle et périodique des atomes de Plomb et d'Iode aux coordonnées (0; 0; 1/2) et (0; 0; 0) de la maille tétragonale (en gris

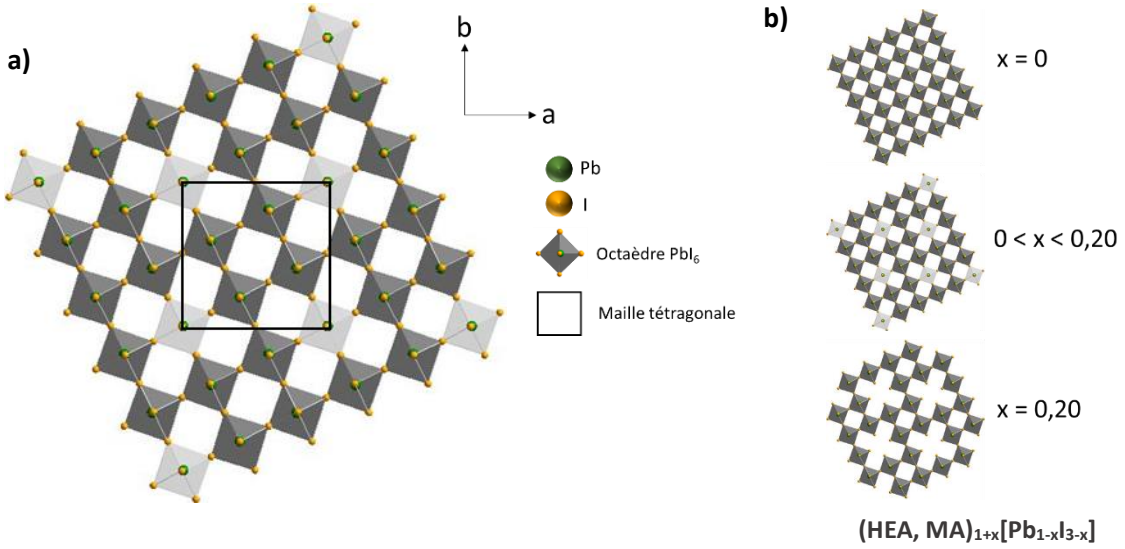


Figure 24. a) *Projection selon l'axe c de la structure cristalline du d-MAPI obtenue par résolution de structure d'un monocristal de composition x = 0,18.* ***b)*** *Evolution de la valeur de x en fonction de la substitution des unités PbI^+ en (0; 0; z).*

clair). Par conséquent, le réseau inorganique initialement [PbI_3], peut donc être décrit comme un réseau [PbI_3] auquel "x" unités PbI^+ auraient été retirées, générant le réseau inorganique [$Pb_{1-x}I_{3-x}$]. Finalement, en toute logique le *d*-MAPI présente la formulation $(HEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ afin de neutraliser la charge anionique de ce réseau inorganique.

Lorsque la substitution des unités PbI^+ selon la direction de l'axe c est totale, x prend la valeur maximale de 0,20, et le réseau inorganique [$Pb_{0,8}I_{2,8}$] résultant présente des cavités unidimensionnelles en (0; 0; z) qui contiennent uniquement des cations organiques HEA^+/MA^+. En revanche, pour $0 < x < 0,20$, la substitution des unités PbI^+ est partielle, et les cavités contiennent des suppléments de Plomb et d'Iode ainsi que des cations HEA^+/MA^+, comme dans le cas de l'étude de ce monocristal x = 0,18 (**Figure 24b**). Le *d*-MAPI est donc une solution solide avec $0 \leq x \leq 0,20$, et il peut être considéré comme du MAPI déficient en Plomb et en Iode, d'où son appellation "*d*-MAPI" pour déficient-MAPI.

2.b) Diffraction des rayons X sur poudres.

Les diffractogrammes des poudres précipitées MAPI et des composés **1** à **5** ont été réalisés en conditions ambiantes à l'air libre. Le diffractogramme expérimental de la poudre MAPI correspond parfaitement au diffractogramme théorique du MAPI tétragonal (calculé à partir des données: groupe d'espace I4cm, a = 8,896 Å, c = 12,637 Å, V = 1000,0 $Å^3$)[84], confirmant ainsi que la poudre précipitée MAPI a été obtenue en phase pure (**Figure 25a**). Le diffractogramme théorique du *d*-MAPI (issu de la résolution de structure sur le monocristal x = 0,18) a également été comparé à celui du composé **3** qui possède une composition proche (x = 0,16). Ces deux diffractogrammes correspondent parfaitement (**Figure 25b**), confirmant ainsi que le composé **3** a bien été obtenu en phase pure. Les diffractogrammes des poudres précipitées des

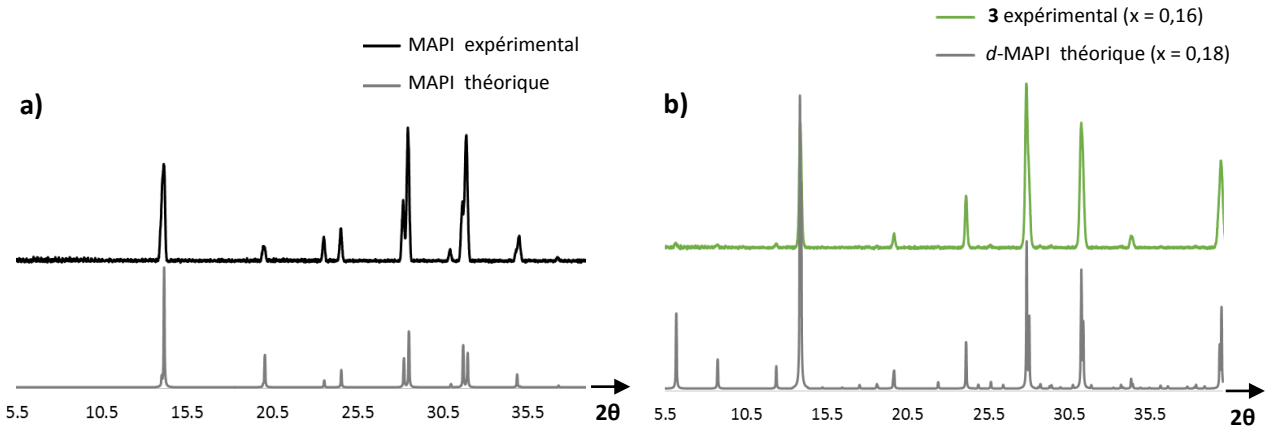


Figure 25. *Diffractogrammes sur poudres du:* ***a)*** *MAPI théorique et expérimental* ***b)*** *d-MAPI théorique (x = 0,18) et du composé* ***3*** *expérimental.*

composés MAPI et **1** à **5** sont représentés à la **Figure 26**. Il apparaît clairement que les diffractogrammes des composés **1**, **2**, **4**, et **5** sont très proches de celui du composé **3**. En effet, un léger décalage progressif vers les bas angles intervient lorsque la valeur de x augmente (et inversement). Ce décalage est attribué à une légère variation des paramètres de la maille tétragonale du *d*-MAPI en fonction de la composition (x).

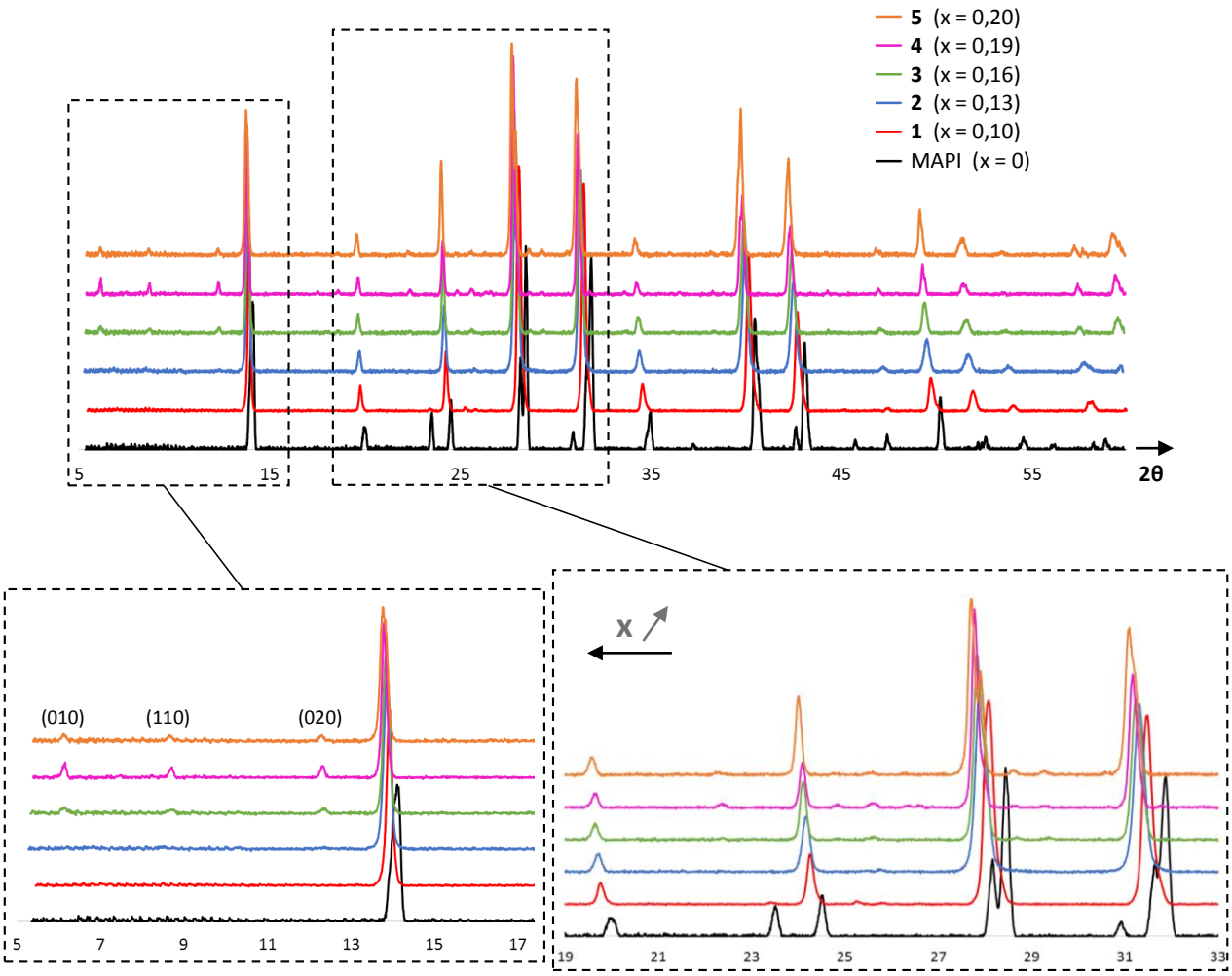


Figure 26. *Diffractogrammes des poudres précipitées MAPI, **1**, **2**, **3**, **4**, et **5**.*

L'exactitude de la position (2θ) des diffractogrammes expérimentaux ainsi que l'évolution des paramètres de la maille tétragonale ont été quantifiés par affinement des profils des diffractogrammes de la poudre MAPI et des poudres **1** à **5** (**Annexe 5**). Les résultats obtenus sont représentés à la **Figure 27a**. Après affinement de la maille, les décalages en 2θ (°) sont quasi nuls, de l'ordre de grandeur 10^{-3}, confirmant ainsi que le décalage progressif vers les bas angles des composés **1** à **5** n'est pas un artefact. Les paramètres affinés de la maille tétragonale des composés **1** à **5** présentent une expansion progressive lorsque la valeur de x augmente, avec a = 14,204 Å/c = 6,331 Å/V = 1277 $Å^3$ pour **1** et a = 14,388 Å/c = 6,338 Å/V = 1322 $Å^3$

pour **5**. Cette expansion de la maille est due à l'incorporation croissante des cations volumineux HEA^+ au sein du réseau Pérovskite $(HEA,MA)_{1-x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, et elle est linéairement proportionnelle (R^2 = 0,98) à la valeur de x (**Figure 27b**). Par conséquent, il est clair que les compositions *d*-MAPI **1** à **5** sont pures, distinguables les unes des autres, et toutes différentes du composé référence MAPI.

a)

Groupe d'espace	Composé	a, b (Å)	c (Å)	V (Å³)	Décalage 2θ affiné	Rwp
I4cm	MAPI	8.869	12.662	995.98	0.002	0.28
P4/m	**1**	14.204	6.331	1277.30	-0.007	1.30
P4/m	**2**	14.289	6.352	1296.92	0.003	1.52
P4/m	**3**	14.318	6.363	1304.45	-0.005	0.83
P4/m	**4**	14.343	6.376	1311.68	-0.004	0.70
P4/m	**5**	14.388	6.388	1322.41	0.003	0.67

Note : émission = CuKA5 berger ; consigne du bruit de fond = 7, profil de ligne = PV_TCHZ

b)

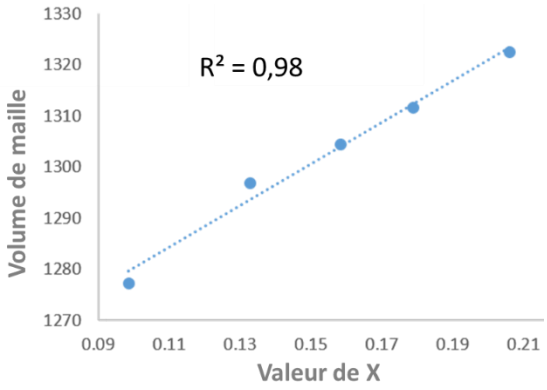


Figure 27. a) *Tableau récapitulatif des paramètres de maille et du décalage en 2θ, obtenus par affinement du profil (programme TOPAS, Bruker) des diffractogrammes du MAPI et des composés **1**-**5**. **b)** Evolution du volume de maille en fonction de la composition (x).*

Le décalage des raies vers les bas angles n'est pas la seule distinction entre le MAPI et les phases *d*-MAPI. Pour **3**, **4**, et **5**, trois raies de diffractions situées entre 5° et 13° (2θ) apparaissent (**Figure 26**). Ces trois raies sont typiques de la maille tétragonale 14/14/6 du *d*-MAPI, et sont attribuées aux plans réticulaires (010), (110), et (020). L'intensité de ces raies est proportionnelle au taux d'occupation de l'atome de Plomb en (0; 0; 1/2) et de l'atome d'Iode en (0; 0; 0). Lorsque le taux d'occupation (SOF) est nul, x = 0,20 et l'intensité des raies est maximale. Lorsque le taux d'occupation est maximal (SOF = 0,125), x = 0 (réseau $[PbI_3]$, MAPI) et l'intensité est nulle. Pour $0 < x < 0.20$, l'intensité de ces trois raies croît proportionnellement lorsque la valeur de x augmente (voir **Figure 28**). Cependant, pour les poudres précipitées **1** et **2**, ces trois raies ne sont pas visibles, ce qui est possiblement dû à une légère orientation préférentielle induite expérimentalement.

Il faut également noter qu'aucune raie de diffraction supplémentaire pouvant être attribuée à la formation de PHs 2D à base du cation HEA^+ n'a été observée par DRX.

					Intensité de diffraction des plans (hkl) (unité arbitraire)					
2θ	Distance (hkl)	h	k	l	SOF = 0	SOF = 0.025	SOF = 0.050	SOF = 0.075	SOF = 0.100	SOF = 0.125
6.171	14.312	0	1	0	9411	6105	3511	1631	462	7
8.731	10.1201	1	1	0	3721	2300	1219	478	78	18
12.359	7.156	0	2	0	2756	1890	1187	647	269	55
13.825	6.4005	1	2	0	29650	31635	33867	36345	39070	42042
13.825	6.4005	-1	2	0	29650	31635	33867	36345	39070	42042
13.901	6.3656	0	0	1	21258	21868	22505	23170	23863	24583

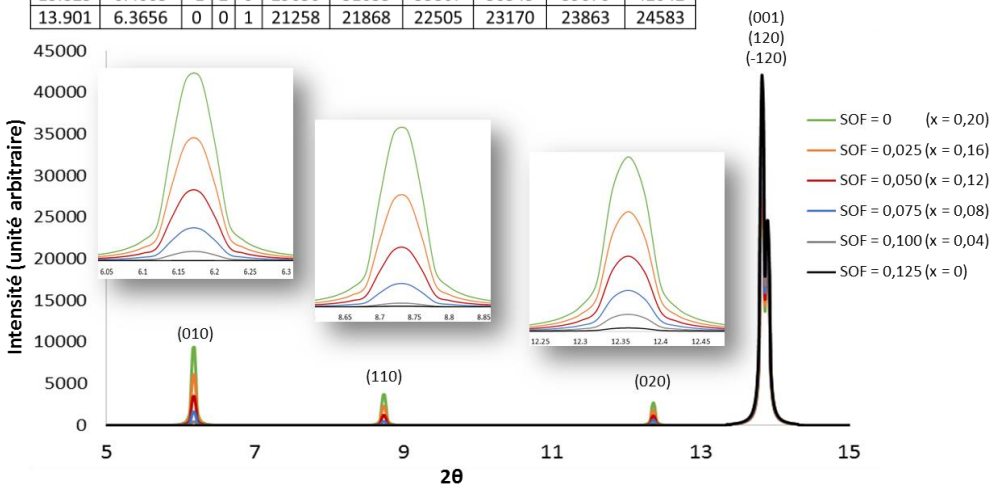


Figure 28. *Tableau de données et diffractogrammes théoriques du d-MAPI (calculés par le logiciel PowderCell) en fonction du taux d'occupation (SOF) des sites de Plomb et d'Iode en (0;0;1/2) et (0;0;0).*

2.c) Diffraction des rayons X sur films minces.

Tout comme durant le processus de réalisation des films (spin coating et recuit), les diffractogrammes des films MAPI et des films **1** à **5** ont été mesurés en conditions ambiantes à l'air libre, moins d'une heure après l'étape de recuit. Le diffractogramme du support vierge verre/FTO/TiO_2, utilisé pour tous les films, a également été effectué. La **Figure 29** présente les diffractogrammes des films MAPI, des films **1** à **5**, et du film support. Cette figure montre clairement le même comportement observé pour les poudres, c'est à dire le décalage vers les bas angles lorsque la valeur de x croît, et donc seules les raies attribuées au support verre/FTO/TiO_2 ne sont pas décalées. De plus, les films **4** et **5** révèlent également l'apparition des trois raies (010), (110), et (020) entre 5° et 13° (2θ). A noter que le film MAPI présente une raie à 12,8° (2θ) de faible intensité correspondant au PbI_2, lequel est rapidement généré lorsque le film MAPI est conçu à l'air libre. De manière intéressante, la formation de PbI_2 est inhibée pour les 5 compositions des films *d*-MAPI. Les diffractogrammes des poudres et des films du MAPI et des composés **1** à **5** ont également été comparés (**Annexe 6**). Les poudres et les films respectifs ne montrent pas de décalage en 2θ, affirmant ainsi que les compositions finales (valeur de x) des poudres et des films sont probablement très proches.

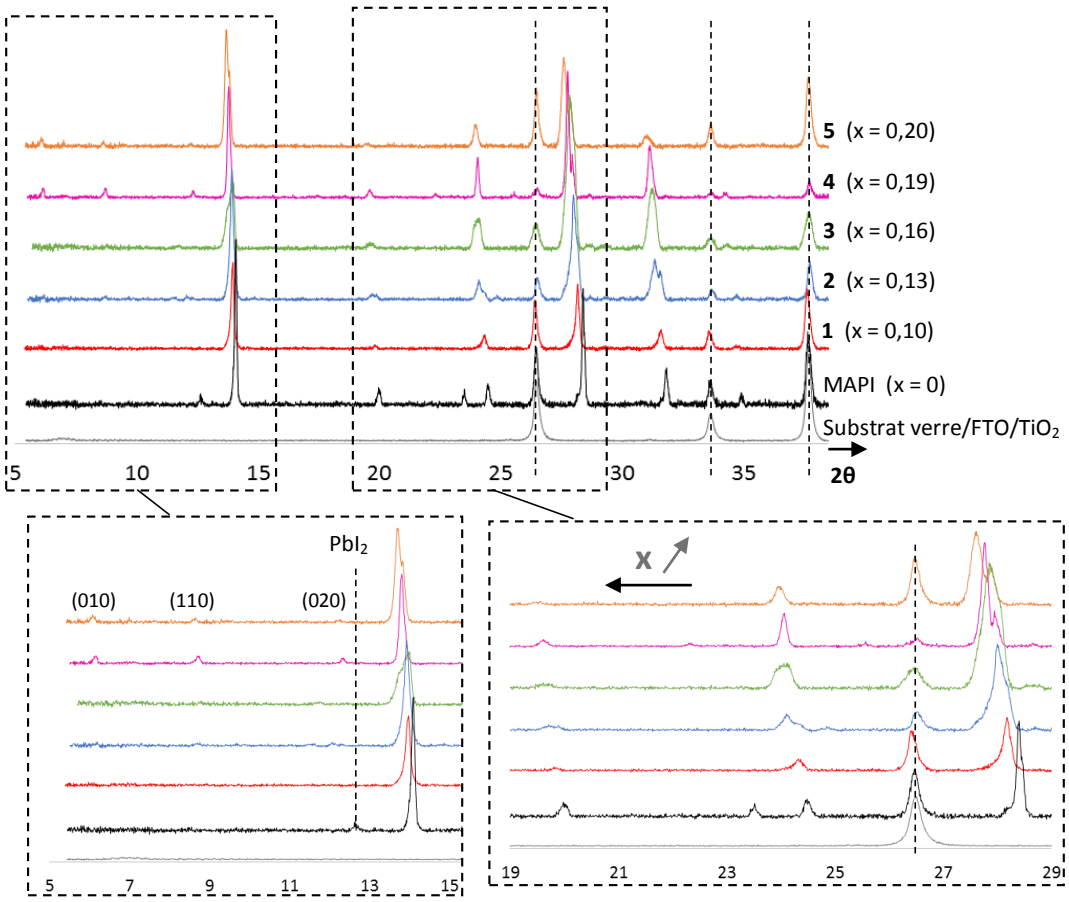


Figure 29. *Diffractogrammes des films MAPI, **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, et substrat FTO.*

3] Détermination de la composition et de la formulation générale.

Scientifiquement, il est très important de connaître précisément la composition finale d'un matériau tel que les PHs, quelque soit sa forme (cristal macroscopique, poudre, ou film mince). Malheureusement, dans la littérature des PHs, les compositions proposées sont très souvent attribuées en fonction des proportions stœchiométriques des précurseurs. Par conséquent, les compositions finales réelles des PHs (cristaux, poudres, films) sont certainement différentes de celles proposées.

Cette partie décrit comment les différentes compositions réelles du *d*-MAPI ont été déterminées expérimentalement, que ce soit sous forme de cristal, de poudre, ou de film mince. La détermination de ces multiples compositions a permis par la suite d'obtenir la formulation générale $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ du *d*-MAPI, laquelle fut nécessaire pour pouvoir breveter.[254]

---

254) Co-inventeurs: MERCIER Nicolas, LEBLANC Antonin, PAUPORTE Thierry. Brevet CRO BFF 17P0180 projet (1) du 14 mars 2017 déposant SATT OUEST VALORISATION - Réf client : DV3293

3.a) Monocristal.

La valeur de x = 0,18 proposée pour le monocristal *d*-MAPI étudié par DRX (**partie 2.a** de ce chapitre) a été déterminée par affinement du taux d'occupation de l'atome de Plomb et de l'atome d'Iode aux coordonnées respectives (0 ; 0 ; 1/2) et (0 ; 0 ; 0). Malgré le désordre des cations organiques HEA^+/MA^+, la composition complète $(HEA)_{0.63}(MA)_{0.55}[Pb_{0.82}I_{2.82}]$, proposée en **Annexe 4** (données cristallographiques), a été obtenue en tenant compte de la densité électronique résiduelle associée à ces cations organiques selon la procédure SQUEEZE/PLATON. A noter qu'aucune autre technique n'a été réalisée pour confirmer la précision de cette composition.

3.b) Poudres.

Le réseau inorganique $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ du *d*-MAPI, obtenu par DRX sur monocristal (**partie 2.a** de ce chapitre), est le point de départ pour déterminer les compositions des poudres précipitées **1** à **5**. En considérant ce réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, toutes les compositions *d*-MAPI s'écrivent donc sous la forme $(HEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ afin d'obtenir un composé neutre. Grace à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy), il a été possible de mesurer le rapport atomique I/Pb des poudres précipitées des composés **1** à **5**, et également du témoin MAPI (détails techniques en **Annexe 7**). Ces mesures EDX ont été réalisées par Romain Mallet et Guillaume Mabilleau au SCIAM à Angers. Les rapports atomiques I/Pb obtenus varient de 2,99 (MAPI) jusqu'à 3,51 (**5**), et ils sont indiqués à la **Figure 30a** ci-dessous. À partir de la valeur de ces rapports, il suffit d'établir l'équation à une inconnue {rapport I/Pb = (3-x)/(1-x)} pour en déduire les valeurs de x, lesquelles sont indiquées à la **Figure 30a**. Pour finir, en appliquant les valeurs déduites de x à la formulation $(HEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, les compositions telles que $(HEA,MA)_{1.10}[Pb_{0.90}I_{2.90}]$ pour le composé **1** sont obtenues (**Figure 30a**). À ce stade, ces compostions sont encore incomplètes car aucune information n'existe sur la proportion entre les cations organiques HEA^+ et MA^+.

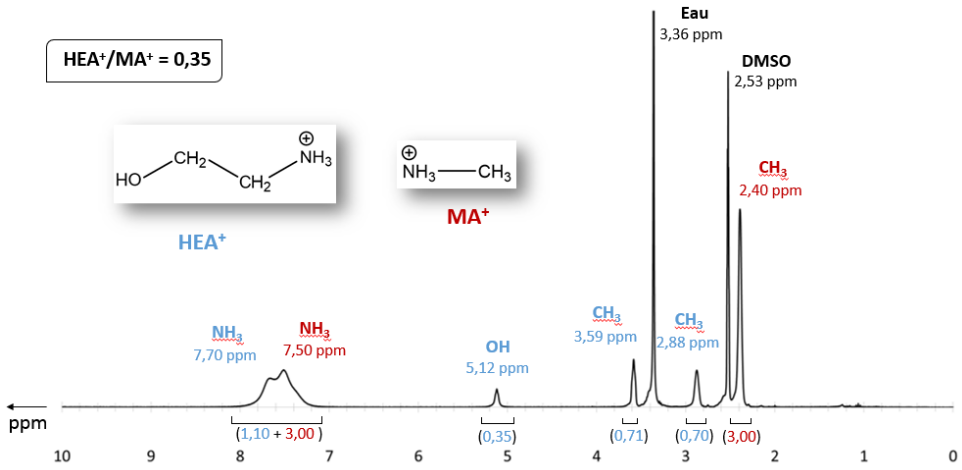
Les spectres RMN ^1H en solution de la poudre MAPI et des poudres **1** à **5** ont donc été réalisés (**Annexe 8**). Les tubes RMN ont été préparés par dissolution de 60 mg minimum des poudres précipitées dans 0,35 mL de diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d_6). Après acquisition, le spectre RMN du MAPI a révélé 2 signaux autres que ceux du solvant (2,53 ppm) et de l'eau (3,36 ppm): un signal à 7,50 ppm correspondant au groupement NH_3^+ du cation MA^+, et un signal à 2,40 ppm attribué au groupement CH_3 du MA^+. Quant aux spectres RMN des composés **1** à **5** *d*-MAPI, 4 nouveaux signaux attribués au cation HEA^+ sont présents: un signal à 7,70 ppm (groupement NH_3^+), un à 5,12 ppm (groupement HO), et deux à 3,59 et 2,88 ppm (les 2 groupements CH_2). L'intégration de ces signaux respectifs du MA^+ et du HEA^+ a permis de déduire les

rapports moléculaires HEA^+/MA^+. À titre d'exemple, le spectre RMN du composé **1** est fourni à la **Figure 30b**. L'intégration du signal CH_3 du MA^+ est fixée à 3 (soit 1 molécule de MA^+), et les intégrations relatives des signaux CH_2 du HEA^+ sont de 0,70, soit 0,35 molécule de HEA^+ pour 1 molécule de MA^+ pour le composé **1** ($HEA^+/MA^+ = 0,35$). Le même raisonnement a été appliqué aux composés **4** à **5**, conduisant aux rapports HEA^+/MA^+ indiqués à la **Figure 30c**. Grace à la valeur de ces rapports HEA^+/MA^+, et tenant compte des compositions incomplètes déduites par EDX, il a été possible de proposer les compositions complètes (**Figure 30c**) telles que $(HEA)_{0.29}(MA)_{0.81}[Pb_{0.90}I_{2.90}]$ pour le composé **1**.

a)

Poudres précipitées	Rapport atomique I/Pb (mesures EDX)	Valeur déduite de x	Composition déduite
MAPI	2.99 (± 0.05)	0	$(MA)_1[Pb_1I_3]$
1	3.22 (± 0.05)	0.10	$(HEA,MA)_{1.10}[Pb_{0.90}I_{2.90}]$
2	3.31 (± 0.05)	0.13	$(HEA,MA)_{1.13}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$
3	3.38 (± 0.05)	0.16	$(HEA,MA)_{1.16}[Pb_{0.84}I_{2.84}]$
4	3.47 (± 0.05)	0.19	$(HEA,MA)_{1.19}[Pb_{0.81}I_{2.81}]$
5	3.51 (± 0.05)	0.20	$(HEA,MA)_{1.20}[Pb_{0.80}I_{2.80}]$

b)



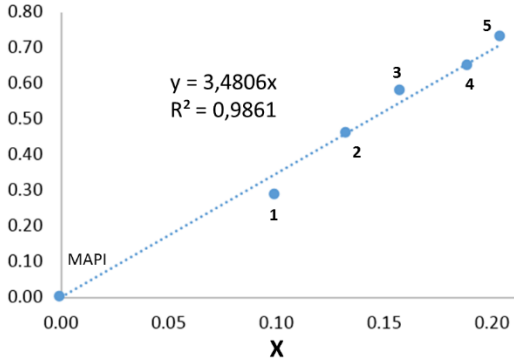
c)

Poudres précipitées	Composition déduite (EDX)	Rapport moléculaire HEA^+/MA^+ (RMN ^1H solution)	Composition finale déduite
MAPI	$(MA)_1[Pb_1I_3]$	0	$(MA)_1[Pb_1I_3]$
1	$(HEA,MA)_{1.10}[Pb_{0.90}I_{2.90}]$	0.35	$(HEA)_{0.29}(MA)_{0.81}[Pb_{0.90}I_{2.90}]$
2	$(HEA,MA)_{1.13}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$	0.68	$(HEA)_{0.46}(MA)_{0.67}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$
3	$(HEA,MA)_{1.16}[Pb_{0.84}I_{2.84}]$	0.99	$(HEA)_{0.58}(MA)_{0.58}[Pb_{0.84}I_{2.84}]$
4	$(HEA,MA)_{1.19}[Pb_{0.81}I_{2.81}]$	1.19	$(HEA)_{0.65}(MA)_{0.54}[Pb_{0.81}I_{2.81}]$
5	$(HEA,MA)_{1.20}[Pb_{0.80}I_{2.80}]$	1.55	$(HEA)_{0.73}(MA)_{0.47}[Pb_{0.80}I_{2.80}]$

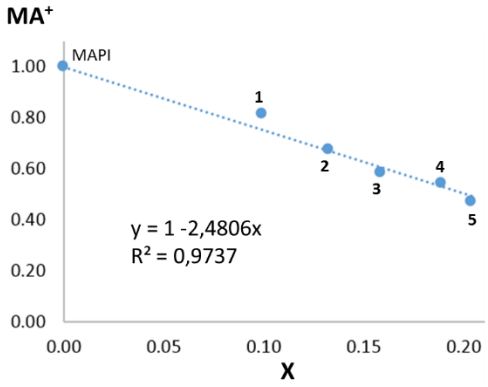
***Figure 30. a)** Tableau récapitulatif des données mesurées et déduites par EDX. **b)** Spectre RMN ^1H en solution de la poudre précipitée du composé **1**. **c)** Tableau récapitulatif des données mesurées et déduites par RMN ^1H en solution.*

Afin de proposer une formulation générale du *d*-MAPI, les courbes $HEA^+ = f(x)$ et $MA^+ = f(x)$ ont été tracées, révélant une évolution linéaire de ces compositions en HEA^+ et MA^+ en fonction de la valeur de x (**Figures 31a et 31b**). Les équations des droites de régression linéaire ($R^2 > 0,97$) calculées sont $y = 3,48x$ pour $HEA^+ = f(x)$ et $y = 1-2,48x$ pour $MA^+ = f(x)$. Par conséquent, la formulation générale proposée pour le *d*-MAPI est $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Cette formulation générale a été appliquée pour x = 0 (MAPI), x = 0,10 (**1**), x = 0,13 (**2**), x = 0,16 (**3**), x = 0,19 (**4**), et x = 0,20 (**5**). Les compositions calculées résultantes ont par la suite été validées par analyse élémentaire des éléments Pb, I, O, N, C, et H (**Figure 31c**). Ces analyses élémentaires ont été réalisées par Valérie Bonin et Cécile Mézière au laboratoire MOLTECH-Anjou, et au laboratoire CREALINS à Villeurbanne.

a)



b)



c)

x	compositions obtenues à partir de la formulation générale $(HEA)_{3.48x}(MA)_{1-2.48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$	Mw ($g.mol^{-1}$)	%Pb	%I	%O	%N	%C	%H	%masse
0	$(MA)_1[Pb_1I_3]$	619.90	33.42	61.41	-	2.26	1.94	0.97	attendu
			33.40	61.06		2.12	2.10	0.89	mesuré
0.10	$(HEA)_{0.35}(MA)_{0.75}[Pb_{0.90}I_{2.90}]$	600.13	31.07	61.32	0.93	2.57	2.90	1.22	attendu
			31.45	62.64	0.91	2.57	2.82	1.21	mesuré
0.13	$(HEA)_{0.45}(MA)_{0.68}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$	594.20	30.34	61.29	1.22	2.66	3.20	1.29	attendu
			30.39	61.96	1.32	2.56	3.29	1.20	mesuré
0.16	$(HEA)_{0.56}(MA)_{0.60}[Pb_{0.84}I_{2.84}]$	588.27	29.59	61.26	1.51	2.76	3.50	1.37	attendu
			29.60	61.53	1.56	2.80	3.53	1.40	mesuré
0.19	$(HEA)_{0.66}(MA)_{0.53}[Pb_{0.81}I_{2.81}]$	582.34	28.82	61.23	1.82	2.86	3.81	1.45	attendu
			29.08	61.93	1.75	2.73	3.74	1.34	mesuré
0.20	$(HEA)_{0.70}(MA)_{0.50}[Pb_{0.80}I_{2.80}]$	580.36	28.56	61.22	1.92	2.89	3.92	1.48	attendu
			28.45	61.32	2.57	2.80	4.05	1.37	mesuré
	Différence < 5% ; 5% < Différence < 10% ; Différence > 10%								

Figure 31. a) *Courbe $HEA^+ = f(x)$.* ***b)*** *Courbe $MA^+ = f(x)$.* ***c)*** *Résultats des analyses élémentaires en % massique des éléments Pb, I, O, N, C, H, des poudres précipitées **1** à **5** et MAPI. Les %massiques sont comparés aux %massiques attendus calculés à partir de la formulation générale $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.*

Pour la suite de ce chapitre, la formulation générale **$(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$**, les valeurs x = 0,10 (**1**), x = 0,13 (**2**), x = 0,16 (**3**), x = 0,19 (**4**), x = 0,20 (**5**), et les compositions $(HEA)_{0.35}(MA)_{0.75}[Pb_{0.90}I_{2.90}]$ (**1**), $(HEA)_{0.45}(MA)_{0.68}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$ (**2**), $(HEA)_{0.56}(MA)_{0.60}[Pb_{0.84}I_{2.84}]$ (**3**), $(HEA)_{0.66}(MA)_{0.53}[Pb_{0.81}I_{2.81}]$ (**4**),

$(HEA)_{0.70}(MA)_{0.50}[Pb_{0.80}I_{2.80}]$ (**5**) seront considérées. À noter que les compostions réelles de ces poudres précipitées **1** à **5** divergent quelque peu par rapport aux proportions stœchiométriques des précurseurs utilisés (rappel: 1/2/3 (**1**), 1,5/2/3 (**2**), 2/2/3 (**3**), 2,5/2/3 (**4**), et 3/2/3 (**5**), avec éthanolamine/méthylamine/PbI_2 respectivement).

L'incorporation des cations organiques HEA^+ et MA^+ a été vérifiée par RMN ^1H, ^{13}C, et ^{207}Pb à l'état solide (détails techniques en **Annexe 9**) des poudres **1** à **5**. Ces mesures RMN ont été réalisées par Jens Dittmer à l'institut IMMM au Mans. Ces mesures RMN ont également été menées sur les composés témoins MAPI et $(HEA)_2PbI_4$. Le composé $(HEA)_2PbI_4$ est une PH 2D n = 1 de type (100), synthétisée dans notre groupe.[255]

Les spectres RMN sont représentés à la **Figure 32**. Concernant le spectre ^1H du MAPI (**Figure 32a**), les signaux à 3,4-3,6 ppm et 6,3-6,6 ppm correspondent aux groupements $C\underline{H}_3$ et $N\underline{H}_3^+$ du cation MA^+, respectivement. Les spectres ^1H des poudres **1** à **5** présentent les mêmes signaux associés au MA^+, mais également deux signaux supplémentaires à 4,1 ppm et 4,6 ppm correspondant aux groupements $C\underline{H}_2NH_3^+$ et $C\underline{H}_2OH$ du cation HEA^+, respectivement. Les signaux des groupements $CH_2O\underline{H}$ et $CH_2N\underline{H}_3^+$ sont confondus avec le signal large du NH_3^+ appartenant au cation MA^+. En revanche, les signaux ^1H du cation HEA^+ pour le composé $(HEA)_2PbI_4$ sont très larges et difficilement détectables, signifiant clairement que la mobilité du cation HEA^+ dans $(HEA)_2PbI_4$ est nettement plus faible que dans les composés **1** à **5**, en dépit de sa taille

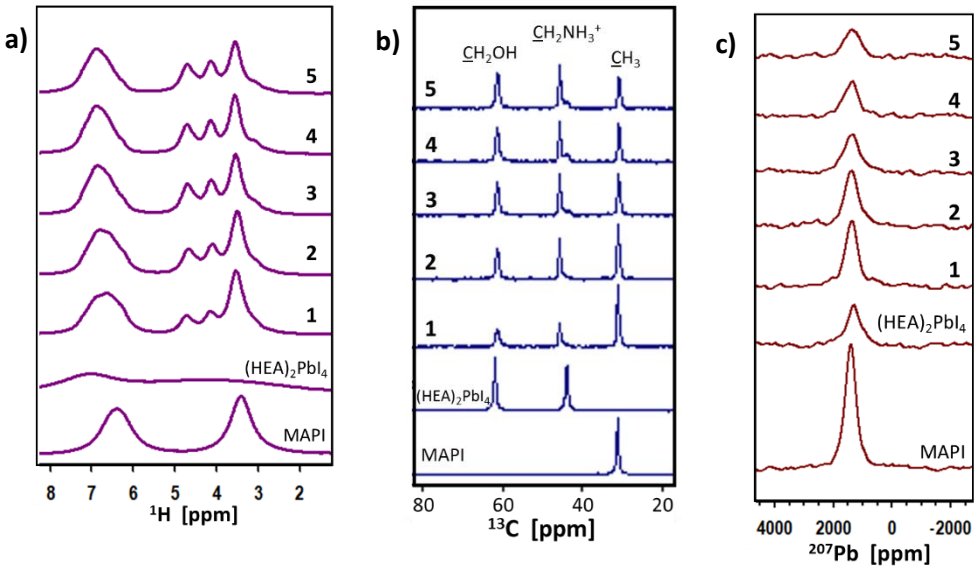


Figure 32. *Spectres RMN à l'état solide des poudres **1**-**5**, MAPI, et $(HEA)_2PbI_4$:*
a) *^1H* ***b)*** *^{13}C* ***c)*** *^{207}Pb.*

---

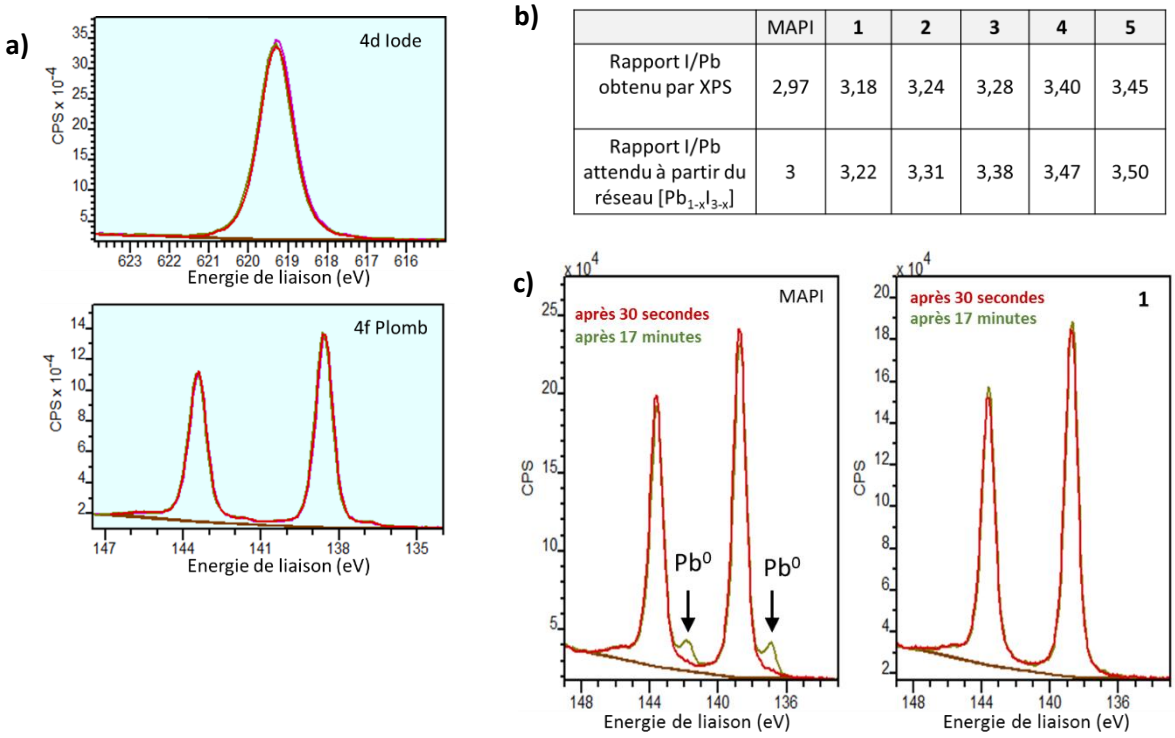
255) Nicolas Mercier, Sylvain Poiroux, Amédée Riou, and Patrick Batail. "Unique Hydrogen Bonding Correlating with a Reduced Band Gap and Phase Transition in the Hybrid Perovskites $(HO(CH_2)_2NH_3)_2PbX_4$ (X = I, Br)". *Inorg. Chem.* (2004), 43, 8361-8366.

volumineuse. Concernant les spectres RMN ^{13}C (**Figure 32b**), comme attendu, le MAPI montre un seul signal à 32-33 ppm correspondant au groupement $\underline{C}H_3$, alors que les deux signaux supplémentaires (45 ppm et 62 ppm) associés aux groupements $\underline{C}H_2NH_3^+$ et $\underline{C}H_2OH$ du cation HEA^+ sont présents pour les composés **1** à **5**. A noter qu'un léger décalage des signaux CH_2 est observé entre les composés **1**-**5** et $(HEA)_2PbI_4$, signifiant que la dynamique et/ou l'environnement des cations HEA^+ est différent. De plus, ces spectres RMN ^1H et ^{13}C des composés **1** à **5** montrent que les signaux CH_2 du cation HEA^+ sont aussi étroits que le signal CH_3 du cation MA^+. Ceci révèle que ces deux cations ont des mobilités similaires, c'est à dire des environnements très proches, ce qui indique que les cations MA^+ et HEA^+ sont tous deux insérés dans le réseau inorganique $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Concernant la RMN ^{207}Pb (**Figure 32c**), les spectres ne montrent aucun décalage du signal du Plomb entre les composés **1**-**5**, MAPI, et $(HEA)_2PbI_4$, mais l'intensité du signal diminue lorsque la valeur de x augmente. Cependant, la perte de cohérence rapide pendant les impulsions et l'instabilité de phase de l'expérience ARING empêchent une quantification recevable du signal. Par ailleurs, l'intégration des signaux ^{13}C a abouti aux rapports moléculaires HEA^+/MA^+ = 0,41 (**1**), = 0,66 (**2**), = 0,95 (**3**), = 1,18 (**4**), = 1,49 (**5**), qui sont relativement proches des rapports attendus: 0,47 (**1**, $(HEA)_{0.35}(MA)_{0.75}[Pb_{0.90}I_{2.90}]$), 0,66 (**2**, $(HEA)_{0.45}(MA)_{0.68}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$), 0,93 (**3**, $(HEA)_{0.56}(MA)_{0.60}[Pb_{0.84}I_{2.84}]$), 1,25 (**4**, $(HEA)_{0.66}(MA)_{0.53}[Pb_{0.81}I_{2.81}]$), et 1,40 (**5**, $(HEA)_{0.70}(MA)_{0.50}[Pb_{0.80}I_{2.80}]$). À noter que l'intégration des signaux ^1H n'a pas été possible en raison du chevauchement partiel des signaux ^1H des cations HEA^+ et MA^+.

3.c) Films minces.

De nombreux films minces *d*-MAPI ont été réalisés, en variant progressivement pour chacun les proportions stœchiométriques des précurseurs dans le but d'obtenir les compositions **1**-**5**. Par la suite, les compositions des films *d*-MAPI et MAPI ont été évaluées par spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS, détails techniques en **Annexe 10**). Ces mesures XPS ont été réalisées par Vincent Fernandez à l'IMN à Nantes. Les mesures XPS ont été effectuées à plusieurs endroits des films, révélant des compositions relativement homogènes. Les rapports atomiques I/Pb des films ont été calculés à partir de l'intégration des signaux associés aux orbitales 4f du Plomb et 4d de l'Iode (**Figure 33a**). En revanche, les rapports moléculaires HEA^+/MA^+ n'ont pas pu être déterminés car les intégrations des signaux associés aux orbitales 1s du Carbone, de l'Oxygène, et de l'Azote, n'ont pas été concluantes, probablement en raison d'une pollution de surface. Néanmoins, les valeurs des rapports I/Pb ont pu être obtenues par XPS, et sont affichées à la **Figure 33b**. Les rapports I/Pb obtenus sont relativement proches des rapports I/Pb attendus à partir de la formulation générale $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Toutefois, les valeurs obtenues par XPS

sont systématiquement inférieures, probablement en raison d'un début de dégradation en PbI_2 à la surface des films. Par ailleurs, après une irradiation prolongée aux rayons X des films **3**-**5** et MAPI, l'XPS a révélé la formation de Pb^0 (visible au niveau de l'orbitale 4f), alors que cette décomposition en Plomb métallique n'a pas été observée pour les films **1** et **2** (**Figure 33c**). L'XPS permet de conclure que les composés **1** à **5** ont bien été obtenus en films minces.



	MAPI	1	2	3	4	5
Rapport I/Pb obtenu par XPS	2,97	3,18	3,24	3,28	3,40	3,45
Rapport I/Pb attendu à partir du réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$	3	3,22	3,31	3,38	3,47	3,50

Figure 33. a) *Signaux 4d de l'Iode et 4f du Plomb (XPS).* ***b)*** *Tableau répertoriant les valeurs des rapports atomiques I/Pb attendus et obtenus par XPS.* ***c)*** *Signaux de l'orbital 4f du Plomb des films MAPI et* ***1****, après 30 secondes (vert) et 18 minutes (rouge) d'irradiation.*

4] Propriétés optoélectroniques.

4.a) Absorption/émission UV-visible.

Les spectres de réflectance et de transmittance optique des composés **1**-**5** et MAPI ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'une sphère d'intégration, avec un spectrophotomètre PerkinElmer LAMBDA 950 et pour une résolution de 2 nm.

Concernant les poudres, elles ont été placées entre deux fines lamelles de verre, et ont été mesurées uniquement en mode réflectance. Les spectres de réflectance des poudres MAPI et **1**-**5** sont représentés

à la **Figure 34a**. Comme attendu, le MAPI possède un domaine d'absorbance recouvrant la totalité du domaine du visible, avec un front d'absorption estimé à 798 nm (valeur obtenue par la méthode de la tangente). En revanche, les phases *d*-MAPI **1**-**5** présentent une diminution progressive de l'absorbance entre 580 et 800 nm, en lien avec l'augmentation de la valeur de x. Le front d'absorbance est également impacté lorsque x croît: 798 nm (MAPI), 785 nm (**1**), 771 nm (**2**), 767 (**3**), 763 nm (**4**), 590-740 nm (**5**), ce qui correspond à des énergies de la bande interdite optique de 1,55 eV (MAPI), 1,58 eV (**1**), 1,61 eV (**2**), 1,62 eV (**3**), 1,63 eV (**4**), et 1,7-2,1 eV (**5**).

La **Figure 34b** représente les spectres d'absorbance (déduits des spectres de transmittance et de réflectance) des films MAPI et **1**-**5**. Comme pour les poudres **1**-**5**, les films **1**-**5** montrent clairement la même diminution de l'absorbance entre 580 et 800 nm en fonction de l'augmentation de x. La bande interdite optique est également augmentée, avec des valeurs de 1,56 eV (MAPI), 1,59 eV (**1**), 1,62 eV (**2**), 1,64 eV (**3**), 1,65 eV (**4**), et 1,84-2,15 eV (**5**). Ces valeurs de bande optique, déterminées par la méthode Tauc plot (**Figure 34c**), sont relativement en accord avec celles obtenues pour les poudres **1**-**5**. La photoluminescence dans le domaine du visible des films MAPI et **1**-**3** a également été mesurée par Thierry

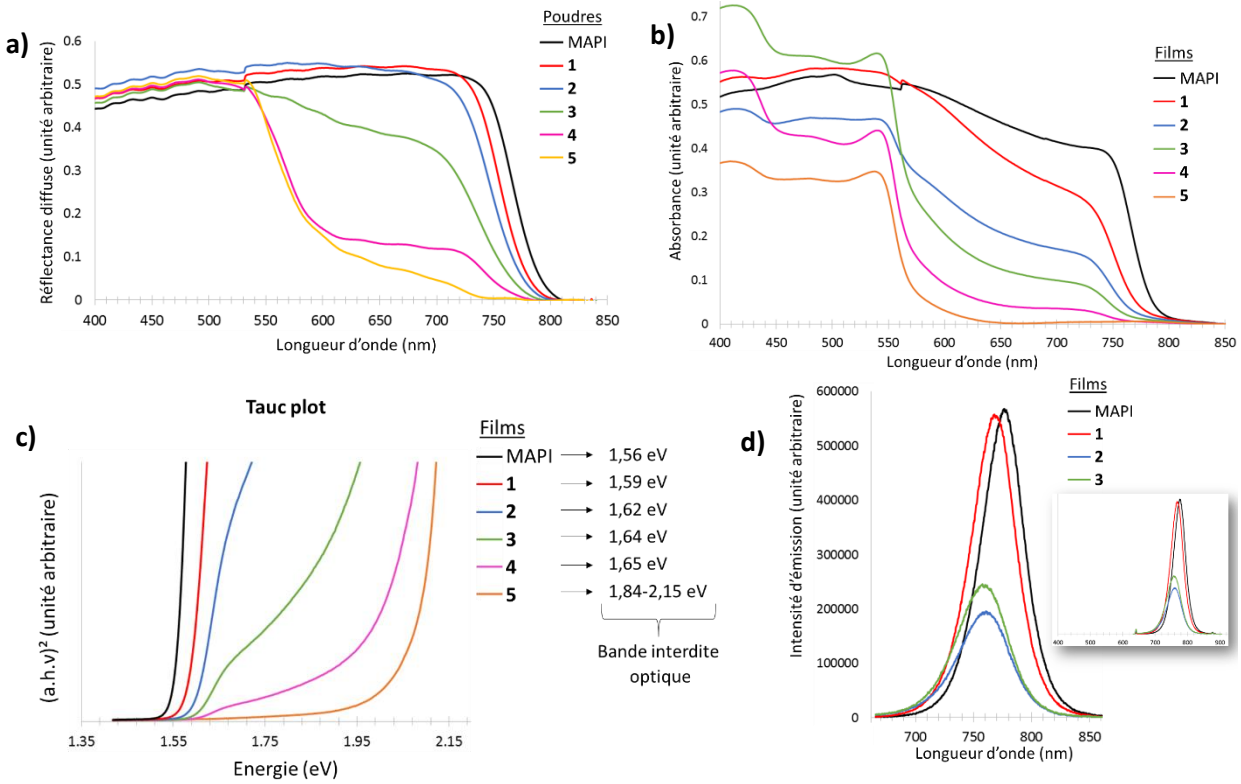


Figure 34. a) *Spectres UV-visible (réflectance) des poudres MAPI et* ***1***-***5****.* ***b)*** *Spectres UV-visible d'absorbance des films MAPI et* ***1***-***5****.* ***c)*** *Courbes Tauc plot des films MAPI et* ***1***-***5****.* ***d)*** *Spectres d'émission des films MAPI et* ***1***-***3****.*

Pauporté à l'IRCP à Paris (**Figure 34d**). Ces spectres d'émission montrent que la longueur d'onde maximale d'émission est décroissante lorsque x augmente, avec 776 nm (MAPI), 768 nm (**1**), 761 nm (**2**), et 758 (**3**). Ces dernières valeurs sont en bon accord avec l'élargissement de la bande interdite optique observé en absorption. Déjà mentionnée dans l'**introduction spécifique**, l'augmentation de la bande interdite est systématiquement observée lorsque la dimensionnalité des PHs est diminuée ou lorsque l'Iode est partiellement substitué par ses homologues Brome/Chlore.

4.b) Structure électronique.

Afin d'apporter des informations sur la structure électronique du *d*-MAPI, des investigations informatiques basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) incluant le couplage spin-orbite ont été menées par Mikaël Kepenekian et Claudine Katan à l'institut des Sciences Chimiques de Rennes. Les calculs ont été effectués à partir de la structure *d*-MAPI résolue par DRX sur monocristal (x = 0,18, groupe d'espace P4/m), mais les suppléments de Plomb et d'Iode présents aux coordonnées (0; 0; 1/2) et (0; 0; 0) ont été supprimés afin d'obtenir $x_{maximal}$ = 0,20 (**5**). Étant donné que les cations HEA^+ et MA^+ n'ont pas pu être définis par DRX sur monocristal, et afin de neutraliser la charge anionique du réseau $[Pb_{0.80}I_{2.80}]$, des cations Cs^+ ont été placés par calculs aux sites vacants où sont attendus les cations MA^+ ainsi qu'aux positions des atomes de Pb manquants. Cette alternative a déjà été employée pour les PHs 3D et 2D,[256,257] et elle est valable chaque fois que les orbitales moléculaires des cations sont nettement en dessous de la bande de valence et au-dessus de la bande de conduction. La structure électronique du *d*-MAPI **5** ainsi que celle du témoin MAPI sont représentées à la **Figure 35**. Comme attendu, le MAPI montre une bande interdite directe en A, avec une énergie de bande interdite calculée $E_G \approx 0,40$ eV. Il est bien connu que la méthode de calcul Kohn Sham DFT sous-estime considérablement les énergies des bandes interdites des semi-conducteurs, mais néanmoins cette méthode décrit correctement les tendances. Malgré la présence des cavités en (0; 0; z), le *d*-MAPI **5** présente une structure électronique remarquablement similaire à celle du MAPI, avec une bande interdite directe à A conservée. Cependant, cette bande interdite subit une augmentation importante, avec $E_G \approx 1$ eV, ce qui est plutôt en accord avec le spectre d'absorption UV-visible. Finalement, puisque le caractère direct de la bande interdite est conservé, les valeurs E_G électroniques des composés

---

256) J. Even, L. Pedesseau, Claudine Katan. "Theoretical insights into multibandgap hybrid perovskites for photovoltaic applications". Proceedings Volume 9140, Photonics for Solar Energy Systems V; 91400Y (2014) Event: SPIE Photonics Europe, 2014, Brussels, Belgium. https://doi.org/10.1117/12.2052375.

257) Jacky Even, Laurent Pedesseau, Jean-Marc Jancu, and Claudine Katan. "Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications". J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 2999-3005.

1-**5** sont directement identifiables aux E_G optiques déterminées précédemment.

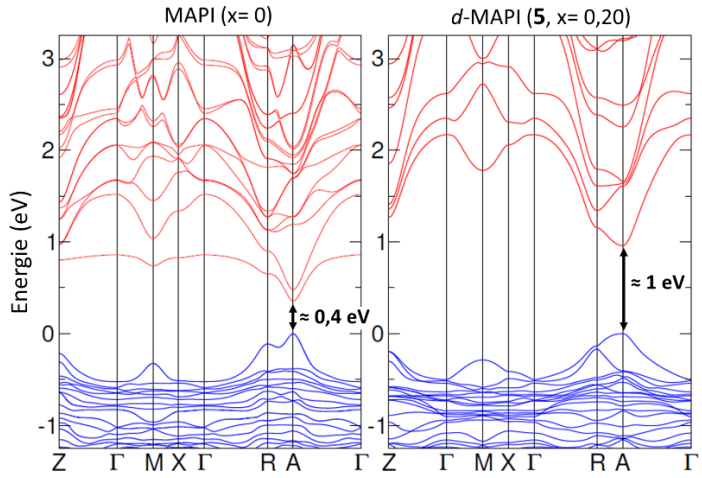


Figure 35. *Structures électroniques du MAPI et du d-MAPI (composition* ***5****, x = 0,20).*

4.c) Mesures d'absorption/photoluminescence.

Des mesures complémentaires de réflectance et de photoluminescence ont été réalisées par Paulina Plochocka au laboratoire LNCMI à Toulouse (voir **Figure 36**). Ces mesures ont été effectuées sur 3 monocristaux millimétriques *d*-MAPI de compositions distinctes x = 0,13, x = 0,15, et x = 0,20 (valeurs de x déterminées par DRX sur poudres via le décalage proportionnel en 2θ). Pour x = 0,13, les spectres de la dérivée de la réflectance et de photoluminescence révèlent une contribution très majoritaire autour de 1,55-1,60 eV, typique du MAPI. Pour x = 0,15, la contribution à 1,55-1,60 eV est toujours présente mais elle est à peine majoritaire. En effet, x = 0,15 possède des raies supplémentaires entre 1,8 et 2,4 eV, lesquelles sont caractéristiques des PHs 2D de réseau Pérovskite [Pb_nI_{3n+1}]. Bien évidement, ce résultat est surprenant puisque ces données sont issues d'un monocristal *d*-MAPI. Cela signifie donc que du point

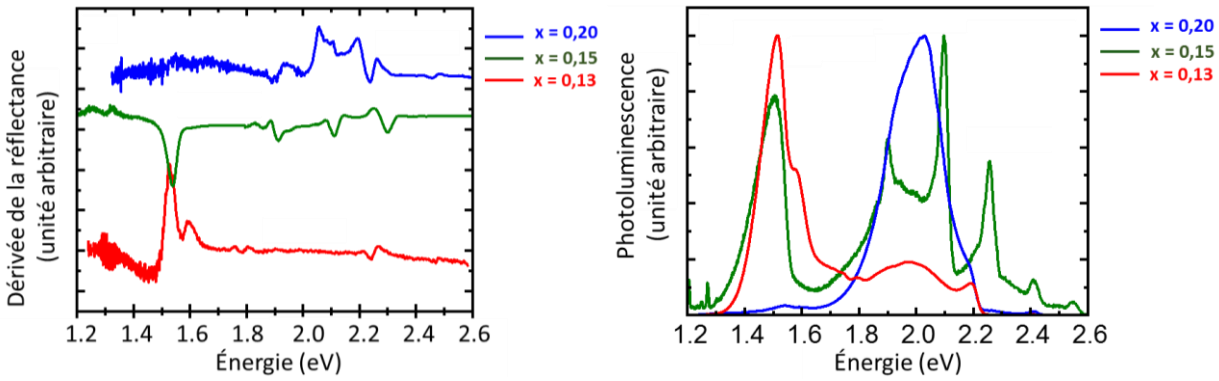


Figure 36. *Dérivée des spectres de réflectance (à gauche) et spectres de photoluminescence des monocristaux millimétriques d-MAPI x = 0,13, 0,15, et 0,20.*

de vue des propriétés optoélectroniques, le *d*-MAPI monocristallin de composition x = 0,15 se comporte comme un mixte 2D-3D, tel un parfait intermédiaire entre les PHs 3D et 2D. De plus, pour x = 0,20, seules les raies entre 1,8 et 2,4 eV sont présentes, ce qui signifie que le monocristal *d*-MAPI se comporte, du point de vue optoélectronique toujours, comme un 2D à n mixtes cette fois.

5] Stabilité et performance en PSCs.

5.a) Analyse thermogravimétrique (ATG).

Afin d'étudier l'évolution de la stabilité thermique du *d*-MAPI par rapport au MAPI, les ATGs des poudres précipitées **1** à **5** et du MAPI ont été réalisées (Instrument TGA Q500 V20.10 Build 36, rampe 10.00 °C/minute). Les évolutions de la masse (%) en fonction de la température (°C) sont représentées à la **Figure 37**. Visiblement, les températures de décomposition des poudres MAPI et *d*-MAPI **1**-**5** semblent identiques, aux alentours de 200-220°C, malgré l'incorporation des cations HEA^+ moins volatiles que MA^+. Cela peut être dû aux cavités (0; 0; z) qui favorisent probablement la libération des cations organiques à haute température, ce qui malheureusement compense l'aspect moins volatile des cations HEA^+. Les 5 compositions *d*-MAPI ne montrent donc pas de gain ni de perte de stabilité thermique par rapport au composé référence MAPI.

Par ailleurs, les composés MAPI et **1**-**5** présentent une perte de masse entre 200 et 420 °C de: 26,08% (MAPI), 30,47% (**1**), 32,98% (**2**), 34,74% (**3**), 35,33% (**4**), et 36,25% (**5**). Ces pertes de masses correspondent précisément à la perte de:

- CH_3NH_3I (-158,9 g.mol^{-1}, -25,63% massique) pour le MAPI ($CH_3NH_3PbI_3$, Mw = 619,90 g.mol^{-1}).
- $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,35}(CH_3NH_3)_{0,75}[I_{1,10}]$ (-185,29 g.mol^{-1}, -30,87% massique) pour le *d*-MAPI **1**, de formule $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,35}(CH_3NH_3)_{0,75}[Pb_{0,90}I_{2,90}]$ et Mw = 600,13 g.mol^{-1}.
- $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,45}(CH_3NH_3)_{0,68}[I_{1,13}]$ (-193,06 g.mol^{-1}, -32,49% massique) pour le *d*-MAPI **2** de formule $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,45}(CH_3NH_3)_{0,68}[Pb_{0,87}I_{2,87}]$ et Mw = 594,20 g.mol^{-1}.
- $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,56}(CH_3NH_3)_{0,60}[I_{1,16}]$ (-201,12 g.mol^{-1}, -34,20% massique) pour le *d*-MAPI **3** de formule $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,56}(CH_3NH_3)_{0,60}[Pb_{0,84}I_{2,84}]$ et Mw = 588,27 g.mol^{-1}.
- $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,66}(CH_3NH_3)_{0,53}[I_{1,19}]$ (-208,89 g.mol^{-1}, -35,87% massique) pour le *d*-MAPI **4** de formule $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,66}(CH_3NH_3)_{0,53}[Pb_{0,81}I_{2,81}]$ et Mw = 582,34 g.mol^{-1}.
- $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,70}(CH_3NH_3)_{0,50}[I_{1,20}]$ (-211,68 g.mol^{-1}, -36,47% massique) pour le *d*-MAPI **5** de formule $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,70}(CH_3NH_3)_{0,50}[Pb_{0,80}I_{2,80}]$ et Mw = 580,36 g.mol^{-1}.

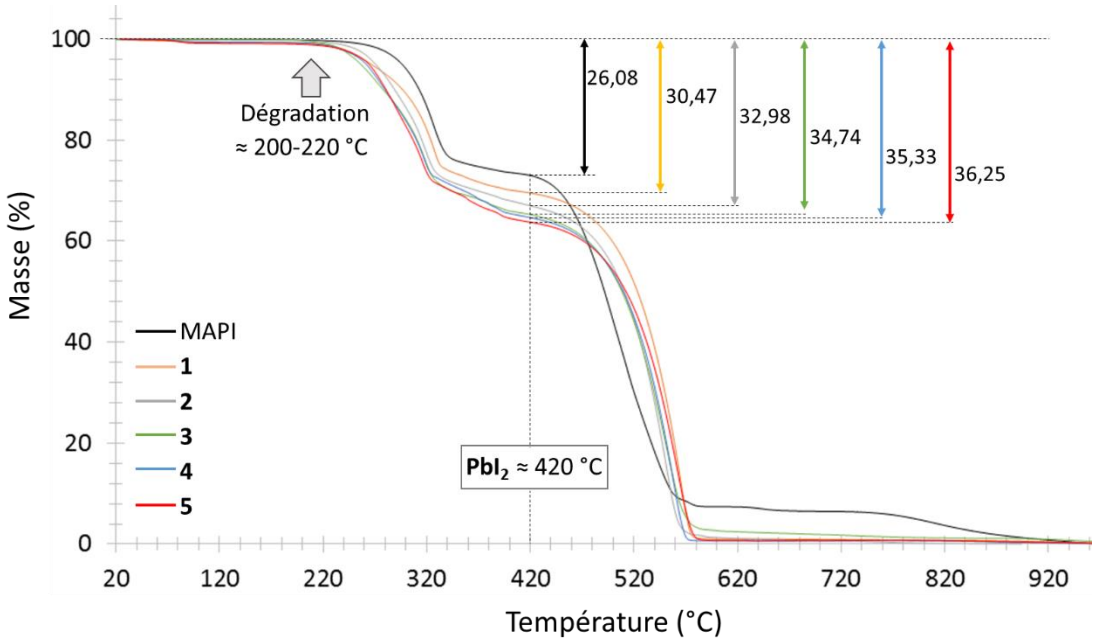


Figure 37. *Courbes ATG des poudres MAPI et **1** à **5**.*

Le produit de décomposition obtenu à 420°C pour les poudres MAPI et *d*-MAPI **1**-**5** est donc, comme attendu, PbI_2, ce qui confirme par la même occasion les compositions des composés MAPI et **1**-**5**.

5.b) Test de stabilité à l'air libre.

Un test de stabilité relative a été réalisé afin de comparer la stabilité des films minces *d*-MAPI **1**-**5** et MAPI en conditions ambiantes, c'est-à-dire à l'air libre, à température ambiante, à la lumière du soleil, et sans aucune protection. Ce test évalue donc la stabilité de la couche Pérovskite vis-à-vis de l'humidité présente dans l'air, car c'est principalement l'humidité qui dégrade la couche Pérovskite en conditions ambiantes. Tous les films MAPI et **1**-**5** ont été réalisés au même moment, dans les mêmes conditions, et ont vieilli simultanément dans les mêmes conditions. Les films minces ont été photographiés (**Figure 38a**) et analysés par DRX (**Figure 38b**) après 1 heure de vieillissement, puis toutes les 8 heures jusqu'à 41 heures. Les films **4** et **5** sont les moins stables, avec une dégradation quasi-totale après seulement 9 heures de vieillissement. Étonnamment le produit de dégradation pour ces deux films **4** et **5** n'est pas PbI_2, lequel est censé diffracter à 12,8° (2θ). Au lieu de ça, le produit de dégradation présente deux raies de diffractions intenses à 9,0° et 9,5° (2θ), certainement la conséquence de la présence en grande quantité des cations HEA^+ au sein du réseau Pérovskite qui inhibe la formation de PbI_2. Les films **2** et **3**, légèrement plus résistants que **4** et **5**, montrent des stabilités relativement proches, avec une dégradation déjà amorcée après 9 heures, et quasi-totale après 25 heures. Pour ces deux films **2** et **3**, la dégradation implique

l'apparition des raies de diffraction à 9,0° et 9,5° (2θ) dès 9 heures, mais également l'apparition plus tardive de PbI_2 après 33 heures (**2**) et 41 heures (**3**). Le film MAPI est le 2ème plus stable de cette série, avec une dégradation en PbI_2 amorcée après 1 heure de vieillissement, et quasi-totale après 25 heures. Et pour finir, c'est le film *d*-MAPI **1** qui a démontré la stabilité la plus élevée de cette étude, avec une dégradation en PbI_2 amorcée seulement après 17 heures, et totale après 41 heures. Finalement, ce simple test relatif révèle un ordre croissant de stabilité suivant: **4**-**5** < **2**-**3** < MAPI < **1**.

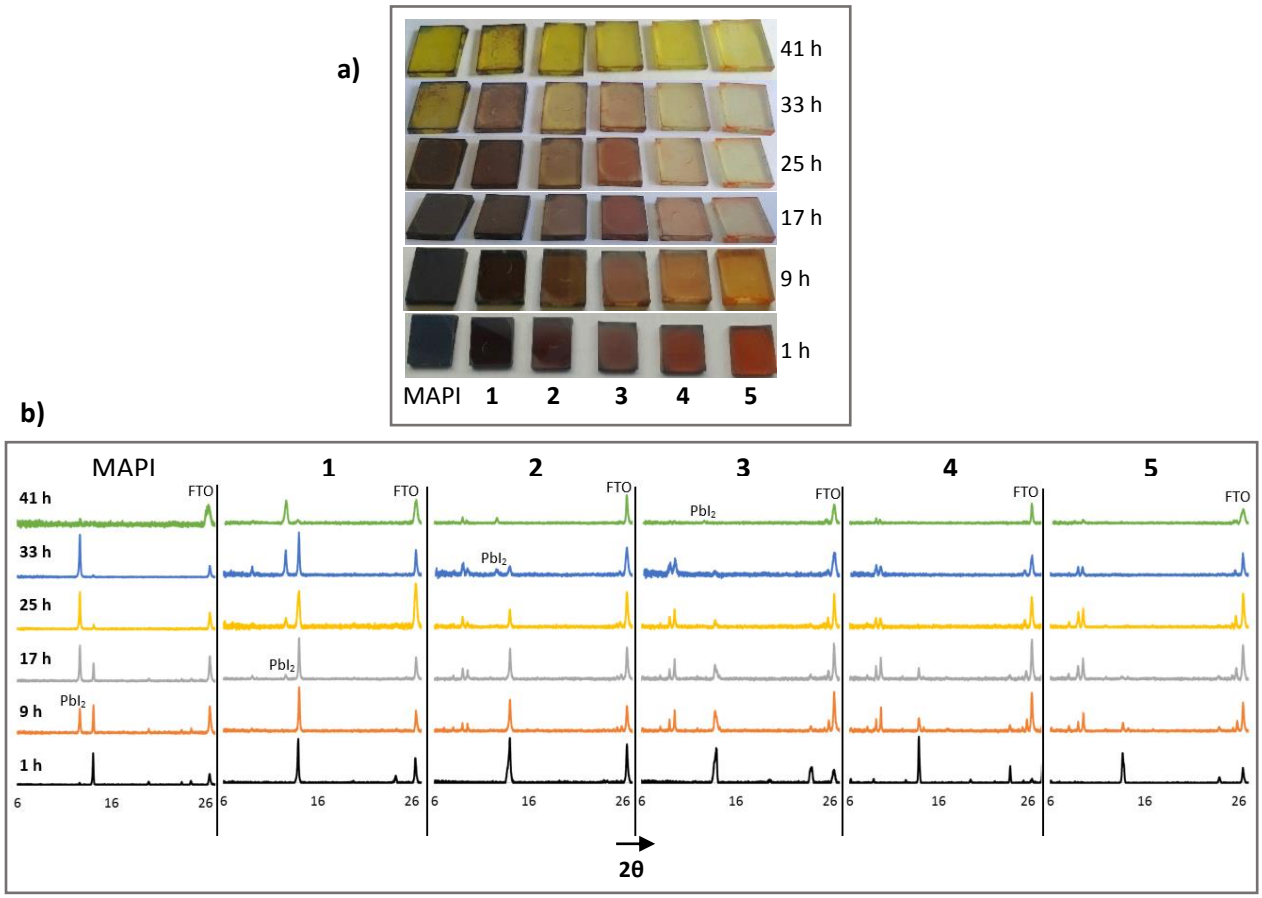


Figure 38. *Photographies (**a**) et diffractogrammes (**b**) des films MAPI et **1**-**5** après 1, 9, 17, 25, 33, et 41 heures de vieillissement en conditions ambiantes.*

Il semblerait donc que l'incorporation des cations HEA^+, moins volatiles et probablement moins hydrophiles que MA^+, ait un impact positif sur la résistance de la couche MAPI à l'air libre jusqu'à une certaine valeur de x. En effet, il apparaît que pour x ≥ 0,13 (**2**) l'effet positif du cation HEA^+ soit contrebalancé par la présence des cavités (0; 0; z), qui logiquement peut faciliter la diffusion des molécules d'eau au sein du réseau Pérovskite et accélérer par conséquent la dégradation. Ces résultats sont tout de même prometteurs, car il existe pour la phase *d*-MAPI un compromis entre l'effet positif de l'incorporation

des cations HEA^+ et la quantité des cavités (0; 0; z), ce qui permet de surpasser la stabilité du MAPI à l'air libre.

5.c) Premier essai en PSCs.

Étant donné la forte instabilité des films **4** et **5**, seuls les composés MAPI, **1**, **2**, et **3** ont été employés dans des PSCs. Ces 4 Pérovskites ont été insérées dans des PSCs n-i-p mésoscopiques classiques, d'architecture verre/FTO/TiO_2 compact/TiO_2 mésoporeux/Pérovskite/Spiro-MeOTAD/Ag. Ces PSCs ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Thierry Pauporté à l'IRCP à Paris. Les détails concernant le protocole de fabrication de ces PSCs sont disponibles en **Annexe 11**. Une photographie des PSCs correspondantes, les courbes I-V mesurées, et les différents paramètres associés aux courbes I-V sont illustrés à la **Figure 39a**, **39b**, et **39c**, respectivement.

Deux séries de PSCs ont été testées, une première en utilisant le solvant Diméthylsulfoxyde (DMSO), et une deuxième en utilisant le Diméthylformamide (DMF). Étonnamment, les films minces **1**, **2**, et **3** réalisés avec le DMSO ont révélé une mauvaise qualité inhérente, ce qui a abouti à des PSCs inefficaces. En revanche, les films MAPI obtenus avec le DMSO et le DMF, ainsi que les films **1**, **2**, et **3** obtenus avec le DMF, ont présenté une qualité et une stabilité convenables et ont conduit à des PSCs actives. Concernant la série au DMF, les PSCs **1** ont atteint le rendement le plus élevé, avec 6,0%, contre 4,4% pour MAPI, 3,0% pour **2**, et 2,2% pour **3**. Il semblerait que pour une teneur plus élevée en HEA^+ (**2**, et **3**), l'efficacité diminue en raison de la réduction des paramètres V_{oc}, FF, et I_{sc}. La baisse de l'I_{sc} pour **2**, et **3** peut être attribuée à l'absorbance inférieure dans le domaine 580-800 nm, ce qui par conséquent diminue la quantité de lumière collectée. De plus, les V_{oc} assez faibles de **2** et **3** ainsi que la diminution du paramètre FF suggèrent que la présence en plus grande quantité des cavités (0; 0; z) induit plus de recombinaisons des charges dans ces composés. A noter que l'efficacité des PSCs références à base de MAPI est plutôt faible, en raison de l'utilisation du solvant DMF qui ne permet pas d'atteindre une qualité optimale du film MAPI. En effet, les PSCs MAPI réalisées avec le DMSO ont montré un PCE de 11,6%, soit environ deux fois plus élevé que les PSCs **1** (DMF). Ce rendement deux fois plus faible entre MAPI et **1** est principalement dû à une valeur d'I_{sc} quasiment deux fois plus faible également, avec 17,17 $mA.cm^{-2}$ (MAPI) et 9,30 $mA.cm^{-2}$ (**1**). Cette dernière valeur est certainement due en partie à une recombinaison des charges aux interfaces (grains, ETL/HTL) plus importante que pour les PSCs MAPI.

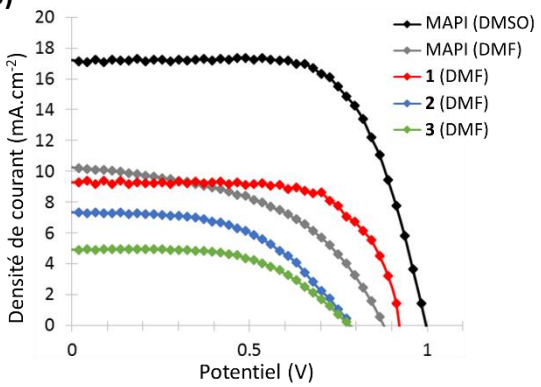
Ce premier essai en PSCs montre malgré tout que pour une valeur de x de seulement 0,10 (**1**), le *d*-MAPI se comporte très différemment du MAPI, surtout concernant la nature du solvant utilisé. Une amélioration

du rendement des PSCs *d*-MAPI peut donc être attendue en jouant, entre autres, sur la chimie de la solution des précurseurs, ou sur la nature de l'ETL/HTL, ce qui nécessite un travail plus approfondi.

a)



b)



c)

	Solvant	Direction du balayage	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%) champion	PCE (%) moyen	Écart type
MAPI	DMF	inverse direct	0,88 0,87	10,25 8,68	49 47	4,4 3,6	2,9 2,6 (15 cellules)	0,49 0,48
	DMSO	inverse direct	1,00 0,98	17,17 17,23	68 65	11,6 10,9	10,8 9,3 (10 cellules)	0,82 1,13
1	DMF	inverse direct	0,92 0,96	9,30 10,49	70 51	6,0 5,2	4,6 3,8 (11 cellules)	0,83 0,89
2	DMF	inverse direct	0,78 0,85	7,35 6,92	53 49	3,0 2,9	2,2 2,3 (6 cellules)	0,48 0,35
3	DMF	inverse direct	0,78 0,83	4,93 4,54	57 48	2,2 1,8	1,7 1,6 (8 cellules)	0,23 0,25

Figure 39. *Photographie* ***(a)****, courbes I-V* ***(b)****, et paramètres associés aux courbes I-V* ***(c)*** *des PSCs d-MAPI* ***1****,* ***2****,* ***3****, et MAPI.*

6] Conclusion.

Depuis la découverte de $CaTiO_3$ en 1839, le *d*-MAPI est la première Pérovskite Halogénée, de structure résolue, dans son genre. En effet, depuis cette date seules les PHs 3D, 2D, 1D, et 0D ont été référencées, alors que le *d*-MAPI est une PH de structure intermédiaire entre 3D et 2D. Du point de vue coordination, le *d*-MAPI conserve un réseau 3D, malgré l'incorporation d'un cation organique trop volumineux selon le facteur de Goldschmidt. En effet, le rayon ionique du cation HEA^+ est estimé supérieur à 3 Å, ce qui est au-delà des limites imposées par le facteur de Goldschmidt (1,64 Å ≤ R_A ≤ 2,59 Å). Le *d*-MAPI est une solution solide, de formulation exacte $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, et il peut être obtenu pur, avec différentes compositions ($0 \leq x \leq 0,20$), sous forme de monocristaux, de poudres cristallines, et de films polycristallins. Du point de vue optoélectronique, le *d*-MAPI monocristallin pour $x \leq 0,13$ semble posséder les propriétés optoélectroniques d'une PH 3D, pour $0,13 < x < 0,20$ il possède plutôt les propriétés d'un mixte 3D-2D, et pour x = 0,20 celles d'un 2D à n mixtes. Le *d*-MAPI semble être le parfait intermédiaire entre PHs 2D et 3D, avec une bande interdite à caractère directe modulable de 1,56 à 2,15 eV, 100% iodoplombate, en fonction de la valeur de x. Par ailleurs, pour x = 0,10 le *d*-MAPI présente une meilleure stabilité à l'air libre en conditions ambiantes que le composé référence MAPI. De plus, le premier essai en PSCs du *d*-MAPI montre un rendement de 6,0%, ce qui est plutôt prometteur puisque le *d*-MAPI, étant un intermédiaire entre 2D et 3D, devrait pouvoir atteindre un rendement équivalent à celui des mixtes 2D-3D, soit plus de 20%.

Pour finir, le *d*-MAPI démontre que la chimie des PHs, pour les PSCs, ne se limite pas aux 3D et aux 2D. Comme pour les PHs hollow, le *d*-MAPI offre une plus grande variété de cations organiques pouvant être incorporés au sein d'un réseau 3D, grâce au 4ème partenaire plus volumineux HEA^+, et certainement de manière plus homogène que pour les mixtes 2D-3D. Cette nouvelle famille de PHs déficientes en Plomb et Iode (*d*-PHs) conduira à la découverte de nouveaux matériaux de type *d*-MAPI, promettant d'obtenir un bon compromis entre performances en cellules solaires, teneur en plomb, et stabilité.

Chapitre 2: Pérovskite α-$HC(NH_2)_2PbI_3$ déficiente en Plomb et en Iode (*d*-α-FAPI).

Après la découverte du *d*-MAPI, $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, plusieurs substitutions au niveau des 4 partenaires HEA^+, MA^+, Pb^{2+}, et I^- étaient envisageables afin de développer cette famille des *d*-PHs. Parmi ces substitutions, le remplacement total du cation MA^+ par FA^+ présentait un fort intérêt en raison des propriétés optoélectroniques supérieures et de la meilleure stabilité du α-FAPI par rapport au MAPI. La substitution totale du MA^+ par le FA^+ a été effectuée avec succès dans notre groupe en 2017-2018,[258] conduisant à la PH déficiente en Plomb et en Iode *d*-α-FAPI-**H_x**, de formulation $(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Dans les mêmes temps, la Pérovskite homologue *d*-α-FAPI-**T_x**, $(TEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, a également été obtenue (avec: HEA^+ = Hydroxyéthylammonium, $HOCH_2CH_2NH_3^+$; TEA^+ = Thioéthylammonium, $HSCH_2CH_2NH_3^+$). Ces deux *d*-PHs à base de FA^+ ont été synthétisées sous forme de cristaux, de poudres, et de films minces. Dans ce chapitre, les compositions étudiées sont les suivantes: x = 0,13 (**$H_{0,13}$**) et x = 0,15 (**$H_{0,15}$**) pour *d*-α-FAPI-**H_x**; x = 0,04 (**$T_{0,04}$**) et x = 0,13 (**$T_{0,13}$**) pour *d*-α-FAPI-**T_x**.

1] Synthèse.

Le détail des produits chimiques utilisés pour les synthèses des cristaux, des poudres précipitées, et des films minces est disponible en **Annexe 12**.

1.a) Cristaux *d*-α-FAPI, HEAI, et TEAI.

Les cristaux de *d*-α-FAPI-**H_x** et *d*-α-FAPI-**T_x** ont été obtenus par diffusion lente liquide-gaz, avec pour solvant une solution d'acide Hydroiodique aqueuse ($HI_{(aq)}$) et pour anti-solvant de l'éthanol ou de l'acétate d'éthyle. Dans un premier temps, 300 mg de PbI_2, 74,6 mg de FAI ($HC(NH_2)_2I$), et 66,2 mg d'éthanolamine ($HOCH_2CH_2NH_2$) ou 41,8 mg de cystéamine ($HSCH_2CH_2NH_2$) sont dissous dans 3 mL d'$HI_{(aq)}$ à température ambiante sous agitation, en accord avec les stœchiométries 3/2/5 (PbI_2/FAI/éthanolamine) pour *d*-α-FAPI-**H_x** ou 3/2/2,5 (PbI_2/FAI/ cystéamine) pour *d*-α-FAPI-**T_x**. Ensuite, la solution des précurseurs est placée dans un récipient clos saturé de vapeurs d'éthanol ou d'acétate d'éthyle. Après quelques heures de diffusion

---

258) Antonin Leblanc, Nicolas Mercier, Magali Allain, Jens Dittmer, Thierry Pauporte, Vincent Fernandez, Florent Boucher, Mikaël Kepenekian, and Claudine Katan. "Enhanced Stability and Bandgap Tuning of α-$[HC(NH_2)_2]PbI_3$ Hybrid Perovskite by Large Cation Integration.". *ACS Appl. Mater*. Interfaces, Just Accepted Manuscript, May 13, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b00210

lente à température ambiante, les cristaux de *d*-α-FAPI-**H_x** et *d*-α-FAPI-**T_x** sont obtenus. Les cristaux sont ensuite filtrés et séchés, toujours à température ambiante. Les cristaux *d*-α-FAPI-**H_x** présentent une forme en croix (voir **Figure 40a**), similaire aux cristaux de *d*-MAPI, et leur couleur varie de rouge foncé à rouge clair. A noter que ces cristaux *d*-α-FAPI-**H_x** en forme de croix sont finalement l'assemblage de plusieurs monocristaux en aiguilles très fines, ce qui n'était pas le cas pour les cristaux de *d*-MAPI. Les cristaux *d*-α-FAPI-**T_x** sont quant à eux très petits, noirs, et mal définis. Par ailleurs, en tant qu'expérience témoin, la même méthode de diffusion lente à température ambiante a été appliquée pour la stoechiométrie 1/1 (PbI_2/FAI), et seuls des cristaux jaunes dispersés aléatoirement en forme d'aiguille ont été obtenus (**Figure 40b**). Ces derniers correspondent à la phase polymorphe non Pérovskite δ-FAPI, thermodynamiquement stable à température ambiante, et qui possèdent une structure inorganique constituée de chaînes [PbI_3] formées d'octaèdres PbI_6 liés par faces.[259] La présence des cations HEA^+ ou TEA^+ a donc permis d'obtenir la phase Pérovskite (α) à température ambiante.

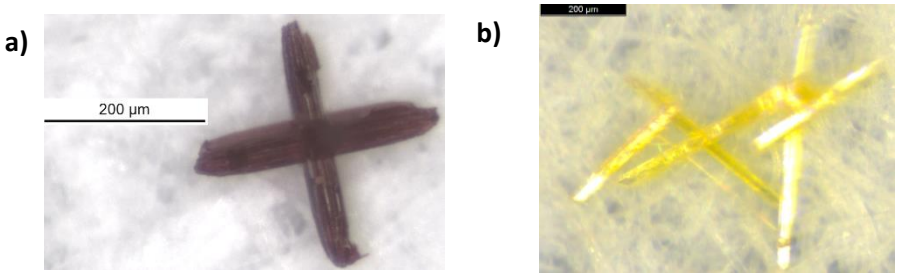


Figure 40. *Photographie des cristaux d-α-FAPI-**H_x** (**a**) et δ-FAPI (**b**).*

1.b) Poudres α-FAPI, $H_{0.13}$, $H_{0.15}$, et $T_{0.04}$.

Les poudres δ-FAPI, α-FAPI, *d*-α-FAPI-**H_x**, et *d*-α-FAPI-**T_x** peuvent être obtenues en phases pures par précipitation immédiate. Dans un premier temps, les précurseurs PbI_2, FAI, et éthanolamine (ou cystéamine) sont dissous dans une solution d'$HI_{(aq)}$ à température ambiante, avec une concentration en PbI_2 = 0,30 mol.L^{-1}, et en respectant les stœchiométries suivantes: 1/1 (PbI_2/FAI) pour δ-FAPI, 3/3/4,5 et 3/3/5,5 (PbI_2/FAI/éthanolamine) pour **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$** respectivement, et précisément 3/3/2,13-2,20 (PbI_2/FAI/cystéamine) pour **$T_{0,04}$**. Au-delà de ces fenêtres (3/3/4,5-5,5) pour *d*-α-FAPI-**H_x** et (3/3/2,13-2,20) *d*-α-FAPI-**T_x**, les poudres obtenues sont impures (présence de δ-FAPI). En conséquence, seules les deux compositions **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$** ont pu être obtenues pour *d*-α-FAPI-**H_x**, et seule la composition **$T_{0,04}$** a pu être obtenue pour *d*-α-FAPI-**T_x**. Dans un deuxième temps, la solution des précurseurs est additionnée (en une

259) Sateesh Prathapani, Divya Choudhary, Sudhanshu Mallick, Parag Bhargava and Aswani Yella. "Experimental evaluation of room temperature crystallization and phase evolution of hybrid perovskite materials". *CrystEngComm* (2017), 19, 3834-3843.

seule fois), toujours à température ambiante, dans de l'acétate d'éthyle (10 à 20 mL), provoquant ainsi la précipitation immédiate des poudres δ-FAPI, **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, et **$T_{0,04}$**. Les poudres sont ensuite filtrées et séchées à température ambiante. Bien évidement, vu que la précipitation s'effectue à température ambiante, la poudre α-FAPI (noire) n'est obtenue qu'après avoir chauffé la poudre préalablement précipitée δ-FAPI (jaune) à 155°C durant 1 heure à l'étuve. En revanche, et de manière remarquable, aucun chauffage post-précipitation n'a été nécessaire pour les poudres **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, et **$T_{0,04}$**. En effet, ces dernières présentent instantanément les couleurs noir (**$H_{0,13}$** et **$T_{0,04}$**) et rouge (**$H_{0,15}$**) lors de la précipitation (voir **Figure 41a et 41b**) car la phase Pérovskite (α) est directement obtenue à température ambiante grâce à l'incorporation des cations HEA^+ ou TEA^+.

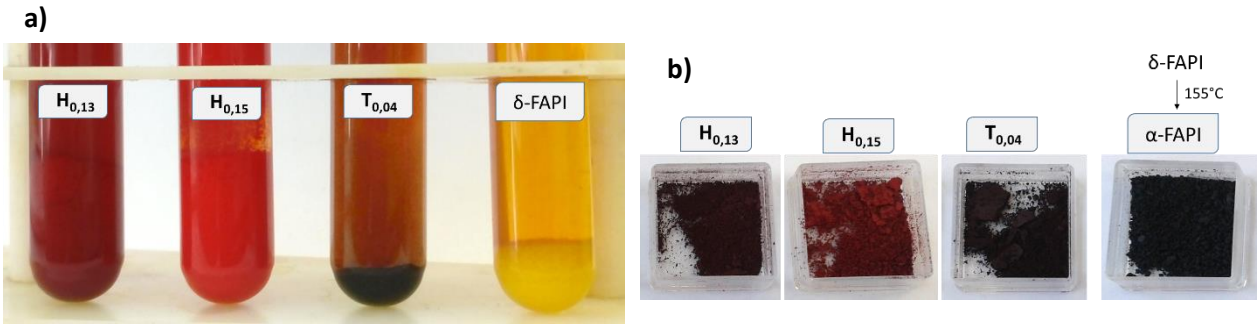


Figure 41. a) *Photographie des poudres fraichement précipitées δ-FAPI,* ***$H_{0,13}$***, ***$H_{0,15}$***, *et* ***$T_{0,04}$***. ***b)*** *Photographie des poudres précipitées α-FAPI,* ***$H_{0,13}$***, ***$H_{0,15}$***, *et* ***$T_{0,04}$*** *après filtration et séchage à température ambiante (excepté pour α-FAPI, 155°C).*

1.c) Films minces α-FAPI, $H_{0.13}$, $H_{0.15}$, $T_{0.04}$, $T_{0.13}$.

Tous les films minces ont été réalisés dans les mêmes conditions (air libre, conditions ambiantes), par centrifugation en voie liquide et en une seule étape. Les substrats verre/FTO (Fluorine-Tin oxyde) Tec7 Pilkington ont été préalablement lavés avec une solution éthanoïque de NaOH à 2,5 $mol.L^{-1}$, puis rincés plusieurs fois à l'éthanol, puis séchés par un flux d'air, et pour finir un programme de température de 30 minutes à 450 °C sur plaque chauffante est appliqué. Toutes les solutions des précurseurs ont été préparées avec le Diméthylformamide (DMF) comme solvant, et avec une concentration en PbI_2 = 1,2 $mol.L^{-1}$. Pour α-FAPI, la solution des précurseurs est préparée par dissolution de PbI_2 et de FAI selon les stœchiométries 1 PbI_2/1 FAI. Pour **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$**, la solution des précurseurs est préparée par dissolution de PbI_2, de FAI, et de HEAI (préalablement synthétisé, **Annexe 2**) en accord avec les stœchiométries 3 PbI_2/3 FAI/1 HEAI (**$H_{0,13}$**) et 3 PbI_2/3 FAI/2 HEAI (**$H_{0,15}$**). Pour **$T_{0,04}$** et **$T_{0,13}$**, la solution des précurseurs est préparée par dissolution de PbI_2, de FAI, et de TEAI (préalablement synthétisé, **Annexe 13**) en respectant les stœchiométries 3 PbI_2/3 FAI/0,5 TEAI (**$T_{0,04}$**) et 3 PbI_2/3 FAI/1 TEAI (**$T_{0,13}$**). Ensuite, 60 µL de la solution des

précurseurs sont déposés sur le substrat verre/FTO, et le programme de centrifugation suivant est appliqué: un premier palier de 10 secondes à 1000 rpm (rampe 200 rpm.s^{-1}), puis un deuxième palier de 20 secondes à 6000 rpm (rampe 4000 rpm.s^{-1}). À 15 secondes du programme total, 300 µL d'acétate d'éthyle (ou chlorobenzène) sont ajoutés sur le film mince en rotation (dripping). Pour finir, les films **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, **$T_{0,04}$**, et **$T_{0,13}$** subissent un programme de recuit sur plaque chauffante (toujours dans les mêmes conditions ambiantes) à 125°C pendant 30 minutes. Le même programme de recuit est appliqué pour α-FAPI mais à une température de 155°C, car sinon, à 125°C le film FAPI obtenu correspond à la phase jaune non Pérovskite δ-FAPI. Finalement, comme pour les cristaux et les poudres, l'incorporation des cations HEA^+ ou TEA^+ contribue à obtenir la phase α à une température moindre même en film mince. Les films α-FAPI, **$H_{0.13}$**, **$T_{0.04}$**, et **$T_{0.13}$** obtenus présentent une coloration noire, et le film mince **$H_{0.15}$** une coloration rouge (**Figure 42**).

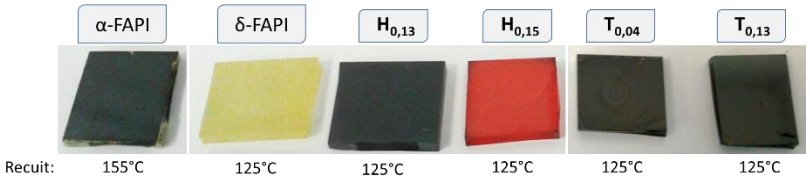


Figure 42. *Photographie des films minces α-FAPI, δ-FAPI,* ***$H_{0,13}$, $H_{0,15}$, $T_{0,04}$, $T_{0,13}$****.*

2] Structure cristalline.

2.a) Diffraction des rayons X sur monocristal.

Les analyses par DRX sur monocristal ont été menées sur plusieurs monocristaux, en utilisant les deux micro-sources Molybdène et Cuivre, et à plusieurs températures (150 à 300 Kelvins). Malheureusement, seule la partie inorganique a pu être caractérisée en raison d'un désordre dynamique et statistique des cations organiques (voir RMN à l'état solide, **partie 3.b**). De plus, les analyses à basse température ont abouti à une mise en ordre avec abaissement de symétrie conduisant à un réseau inorganique apparemment désordonné. C'est pourquoi seules les analyses DRX à température ambiante sont considérées. Il est important de préciser qu'aucun cristal *d*-α-FAPI-**T_x** étudié n'a permis une analyse DRX acceptable, en raison d'une mauvaise qualité récurrente des cristaux sélectionnés *d*-α-FAPI-**T_x**.

Néanmoins, les résultats obtenus à 293 Kelvins avec un monocristal *d*-α-FAPI-**H_x** de composition x = 0,10 (données cristallographiques disponibles en **Annexe 14**), ont révélé une maille tétragonale avec a = b = 14,471 Å, c = 6,448 Å, α = β = γ = 90°, et V = 1350,2 Å^3. A noter que tous les monocristaux *d*-α-FAPI-**H_x** étudiés ont présenté la même maille, à quelques centièmes d'Angstrom près. Par ailleurs, la maille du *d*-

α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ est légèrement plus grande que la maille du *d*-MAPI de composition x = 0,18 (a = b = 14,312 Å, c = 6,366 Å, α = β = γ = 90°, et V = 1303,9 $Å^3$), obtenue également à température ambiante. Ceci s'explique par la taille plus importante du cation FA^+ (rayon ionique 2,53 Å) par rapport au cation MA^+ (rayon ionique 2,17 Å).[203] La structure du monocristal *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ étudié ici a été résolue dans le groupe d'espace P4/m, aboutissant à un réseau inorganique Pérovskite 3D déficient en Plomb et en Iode similaire au *d*-MAPI (voir **Figure 43a**). En effet, le *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ (x = 0,10) est le fruit d'une substitution partielle et auto-organisée des atomes de Plomb et Iode aux coordonnées (0; 0; 1/2) et (0; 0; 0) par les cations organiques HEA^+ et FA^+ (octaèdres en gris clair, **Figure 43a**). Comme pour le *d*-MAPI, le *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ possède donc un réseau Pérovskite 3D [PbI_3] déficient de "x" unités PbI^+, s'écrivant [$Pb_{1-x}I_{3-x}$]. Pour l'étude de ce monocristal, la quantité d'unités PbI^+ substituées est estimée à x = 0,10, conduisant au réseau [$Pb_{0,90}I_{2,90}$]. De plus, en tenant compte de la formulation générale $(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ du *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, le monocristal étudié ici présente probablement la composition $(HEA)_{0,39}(FA)_{0,71}[Pb_{0,90}I_{2,90}]$.

Le *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ est également une solution solide, où x peut prendre les valeurs 0 ≤ x ≤ 0,20. Lorsque x = 0,20 la substitution des unités PbI^+ est totale, et les cavités unidimensionnelles (0; 0; z) contiennent uniquement des cations organiques. Lorsque 0 < x < 0,20, comme dans le cas du monocristal présenté ici, la substitution est partielle, et les cavités contiennent un mélange d'unités PbI^+ et de cations organiques.

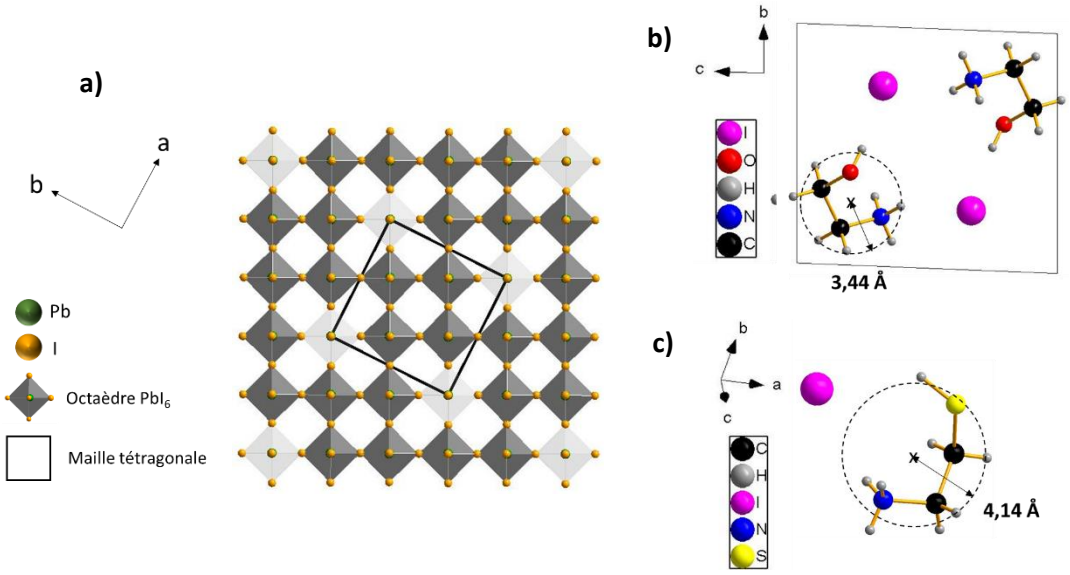


Figure 43. a) *Projection selon l'axe c de la structure cristalline du d-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ (x = 0,10).*

b) *Projection partielle de la structure de HEAI.* ***c)*** *Projection partielle de la structure de TEAI.*

En ralentissant l'évaporation lors des synthèses de l'Iodure d'hydroxyéthylammonium (HEAI) et de l'Iodure de thioéthylammonium (TEAI), il a été possible d'obtenir des monocristaux de ces deux sels précurseurs.

Les structures résolues du sel HEAI (**Figure 43b**) et du sel TEAI (**Figure 43c**) ont révélé que ces deux sels étaient anhydres, et que les cations HEA^+ et TEA^+ adoptent préférentiellement une géométrie incurvée (données cristallographiques en **Annexe 15** et **16**). En tenant compte de cette géométrie ainsi que du modèle proposé par Kieslich *et al*,[203] les rayons ioniques de HEA^+ et TEA^+ ont été estimés à 3,44 Å et 4,14 Å, respectivement. En conséquence, les facteurs de Goldschmidt (*t*) des Pérovskites hypothétiques (HEA)PbI_3 et (TEA)PbI_3 sont de 1,24 et 1,39, respectivement. Bien évidement, ces deux dernières valeurs sont très éloignées de la gamme incontournable $0,8 \leq t \leq 1,0$ nécessaire pour obtenir une Pérovskite 3D. Selon le facteur de Goldschmidt, il serait donc strictement impossible pour ces cations de pouvoir être incorporés dans un réseau 3D Pérovskite, même partiellement. Et pourtant, les Pérovskites *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ et *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$ possèdent bel et bien un réseau Pérovskite 3D, de type α-FAPI, et qui de plus a été obtenu directement à température ambiante. Ces résultats montrent que le facteur de Goldschmidt n'est plus un obstacle pour le choix de certains cations, et que le réseau Pérovskite [PbI_3] dans cette étude s'est finalement adapté en perdant certaines unités PbI^+ afin de pouvoir accueillir les cations HEA^+ et TEA^+.

2.b) Diffraction des rayons X sur poudres.

Les diffractogrammes des poudres précipitées δ-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, $\mathbf{T_{0,04}}$, et de la poudre préalablement chauffée α-FAPI ont été mesurés à l'air libre en conditions ambiantes. Les diffractogrammes ont révélé que toutes ces poudres ont été obtenues en phases pures. Comme pour le *d*-MAPI, la position en 2θ de tous les diffractogrammes a été vérifiée par affinement des profils via l'outil TOPAS.

Les raies de diffraction de la poudre précipitée δ-FAPI correspondent parfaitement au diffractogramme théorique du δ-FAPI (**Annexe 17**), lequel a été calculé à partir de la structure non Pérovskite hexagonale $P6_3mc$ avec a = b = 8,7 Å, c = 7,9 Å.[259] Même chose pour la poudre δ-FAPI transformée en poudre α-FAPI après une période de chauffage à 155°C. Les raies de diffraction de la poudre α-FAPI résultante (après retour à température ambiante) sont en parfait accord avec le diffractogramme théorique de la phase Pérovskite cubique α-FAPI (**Annexe 18**), calculé à partir de la structure Pm-3m avec a = 6,362 Å.[259,261] Les diffractogrammes des poudres précipitées $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$, ainsi que le diffractogramme théorique issu de la résolution de structure précédente du monocristal *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ (x = 0,10), ont été superposés à la **Figure 44a**. Les raies de diffraction de $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ coïncident parfaitement avec le diffractogramme théorique,

---

261) Mark T. Weller, Oliver J. Weber, Jarvist M. Frost, and Aron Walsh. "Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α-$[HC(NH_2)_2]PbI_3$, at 298 K". *J. Phys. Chem. Lett.* (2015), 6, 3209-3212.

confirmant que les poudres $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ sont des phases pures *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$. A noter que les trois raies (010), (110), et (020) à bas angles, typiques de la maille tétragonale du *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, sont absentes, possiblement en raison d'une orientation préférentielle défavorable. Les diffractogrammes des poudres $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ ont également été comparés au diffractogramme de la poudre α-FAPI (**Figure 44b**). Comme pour le *d*-MAPI, toutes les raies de diffraction de $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ subissent un décalage vers les plus bas angles par rapport à la référence α-FAPI (**Figures 44c et 44d**). Ce décalage est le signe distinctif qui démontre clairement l'incorporation des cations HEA^+ au sein du réseau α-FAPI.

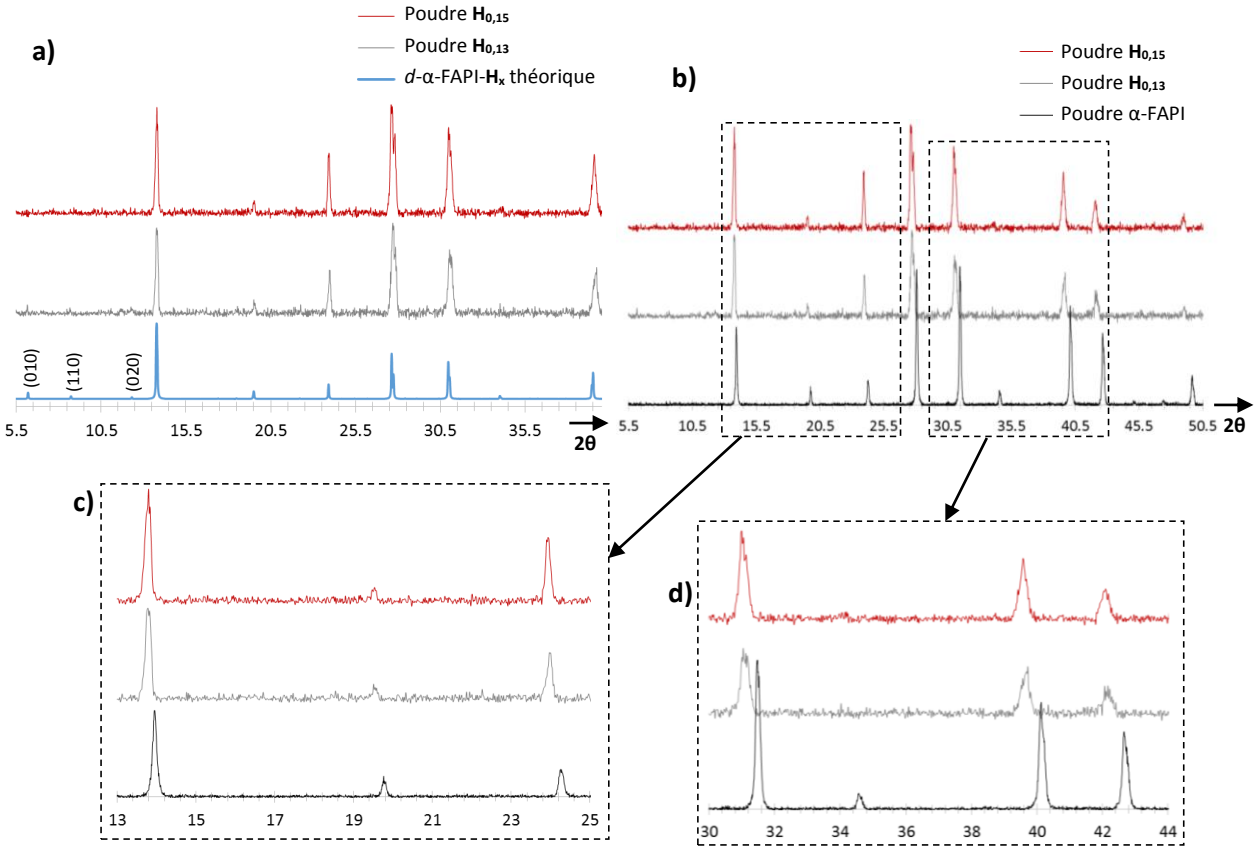


***Figure 44. a)** Diffractogrammes des poudres $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, et d-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ théorique (monocristal x = 0,10). **b), c),** et **d)** Diffractogrammes des poudres $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, et α-FAPI.*

En revanche, le diffractogramme de la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$ ne présente aucun décalage en 2θ ni de raies de diffraction supplémentaires par rapport à celui du α-FAPI (**Figure 45a**). Cela peut s'expliquer par la faible quantité d'incorporation du cation TEA^+ (x = 0,04) au sein du réseau cubique α-FAPI, ou par une incorporation désordonnée de ce cation, comme pour la Pérovskite hollow $(en)_x(FA)_{1-x}[Pb_{1-0,7x}I_{3-0,4x}]$.[249] Néanmoins, les intensités de diffraction de certaines raies sont légèrement différentes entre $\mathbf{T_{0,04}}$ et α-FAPI (voir **Figure 45b**). En effet, pour $\mathbf{T_{0,04}}$ l'intensité de la raie (100) augmente alors que celle de la (200) ne

change pas, et la raie (210) diminue. Cette évolution ne peut pas être expliquée par une orientation préférentielle si le composé est α-FAPI (pas d'incorporation de TEA^+). Cela signifie donc que dans **$T_{0,04}$**, une légère modification structurale a été induite par l'incorporation des cations TEA^+.

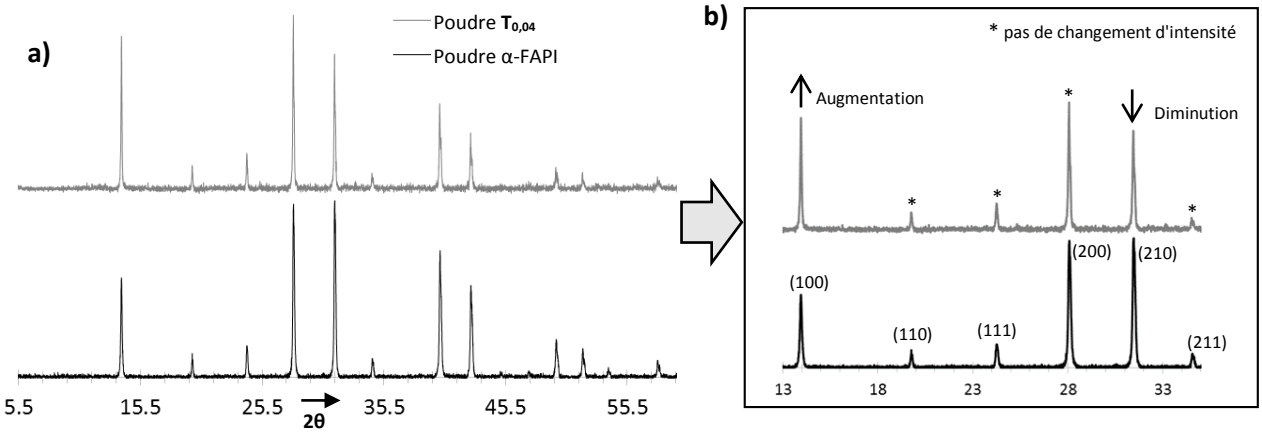


Figure 45. a) *Diffractogrammes des poudres* ***$T_{0,04}$*** *et α-FAPI.* ***b)*** *Evolution des intensités des raies de diffraction des diffractogrammes (45a).*

2.c) Diffraction des rayons X sur films minces.

Les diffractogrammes des films minces α-FAPI, **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, **$T_{0,04}$**, et **$T_{0,13}$** ont été réalisés à l'air libre en conditions ambiantes. Le film α-FAPI présente exactement les mêmes raies de diffraction que celles des diffractogrammes de la poudre α-FAPI, ainsi que celles du théorique de α-FAPI (voir **Annexe 19**). Le film α-FAPI possède toutefois quatre raies supplémentaires, dont trois attribuées au substrat FTO et une à 12,8° (2θ) correspondant à PbI_2. Il est bien connu que PbI_2 est facilement généré durant le processus de recuit à 155°C en conditions ambiantes du film α-FAPI.[262,263] Les diffractogrammes des films **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$** ont également été comparés à ceux des poudres **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$** et à celui du théorique *d*-α-FAPI-**H_x** (voir **Annexe 20**). Hormis les raies supplémentaires provenant de FTO, les raies théoriques du *d*-α-FAPI-**H_x** sont identiques à celles des poudres et des films **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$**. A noter que les trois raies à bas angles (010), (110), et (020) sont nettement visibles pour le film mince **$H_{0,15}$**. Comme observé pour les poudres, les

262) Victoria C. A. Taylor, Devendra Tiwari, Marta Duchi, Paul M. Donaldson, Ian P. Clark, David J. Fermin, and Thomas A. A. Oliver. "Investigating the Role of the Organic Cation in Formamidinium Lead Iodide Perovskite Using Ultrafast Spectroscopy". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 895-901.

263) Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Christopher Menelaou, Michael B. Johnston, Laura M. Herz and Henry J. Snaith. "Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2014), 7, 982-988.

diffractogrammes des films $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ présentent donc un décalage des raies de diffraction vers les plus bas angles par rapport au diffractogramme du film α-FAPI (voir **Figure 46**), sauf bien sûr les raies attribuées au substrat FTO. Les films $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ ont donc bien été obtenus en phases *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ pures, sans la présence de α-FAPI ou de δ-FAPI. Par ailleurs, et contrairement au film α-FAPI, les films $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ ne présentent pas de PbI_2, ce qui s'explique probablement par leur température de recuit inférieure à 155°C.

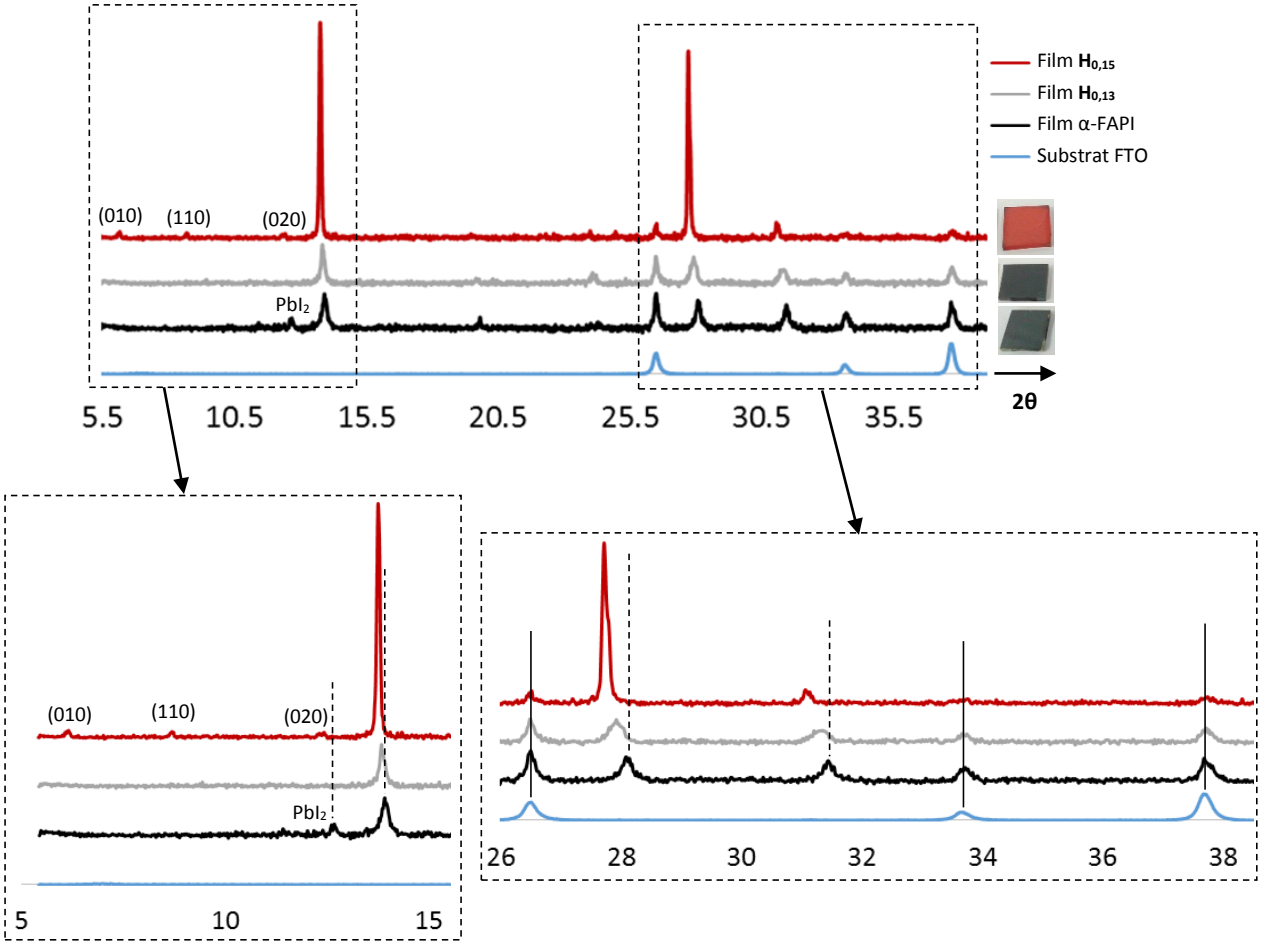


Figure 46. *Diffractogrammes des films verre/FTO, α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{H_{0,15}}$.*

À propos des films *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$, il a été possible d'obtenir les deux compositions distinctes $\mathbf{T_{0,04}}$ et $\mathbf{T_{0,13}}$. Leurs diffractogrammes respectifs sont comparés à celui du film α-FAPI à la **Figure 47a**. Comme pour la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$, aucune raie supplémentaire ni aucun décalage des raies vers les plus bas angles n'est observé par rapport au α-FAPI. Toutefois, les films $\mathbf{T_{0,04}}$ et $\mathbf{T_{0,13}}$ ne présentent pas de PbI_2 puisque le recuit appliqué était inférieur à 155°C, comme pour les films $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$. De plus, la même évolution des intensités des raies (100), (200), et (210) est observée, comme avec la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$ (voir **Figure 47b**). En effet, l'intensité de la raie (100) semble croître progressivement lorsque la quantité des cations TEA^+ incorporés augmente,

alors que l'intensité de la raie (200) ne change pas et que celle de la raie (210) diminue fortement. La composition $\mathbf{T_{0,13}}$ confirme donc cette tendance observée avec $\mathbf{T_{0,04}}$, et témoigne qu'un changement structural à peine perceptible intervient tout de même lors de l'incorporation des cations TEA^+ au sein du réseau Pérovskite cubique α-FAPI.

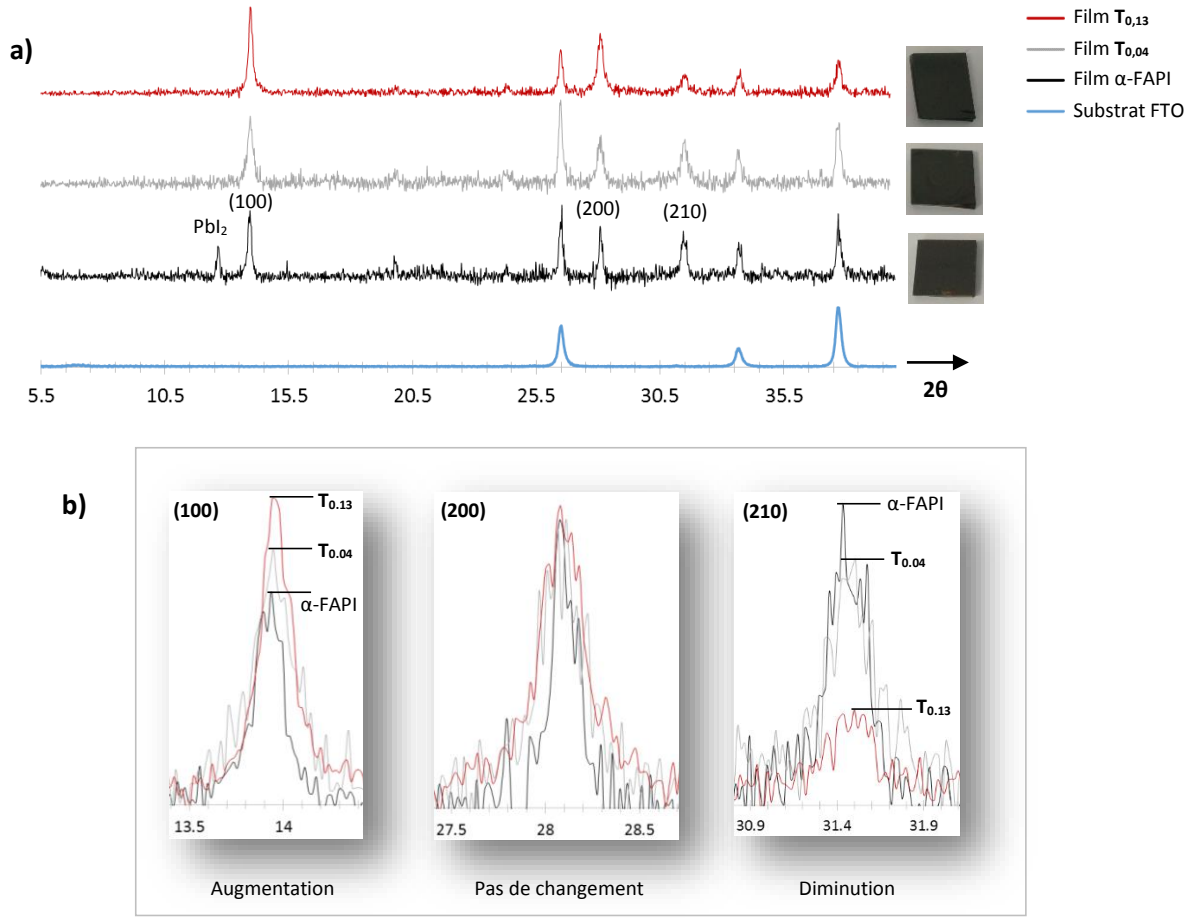


Figure 47. a) *Diffractogrammes des films verre/FTO, α-FAPI,* $\boldsymbol{T_{0,04}}$, *et* $\boldsymbol{T_{0,13}}$. ***b)*** *Evolution de l'intensité des raies de diffraction (100), (200), et (210) des diffractogrammes (47a).*

3] Compositions et formulation générale.

Cette partie est consacrée à la détermination des compositions réelles des composés **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, **$T_{0,04}$**, et **$T_{0,13}$**.

3.a) Monocristal.

La composition inorganique du monocristal *d*-α-FAPI-**H_x** étudié à la **partie 2.a** précédente a été déterminée par affinement du taux d'occupation des atomes de Plomb (0; 0; 1/2) et Iode (0; 0; 0), aboutissant à la formulation $[Pb_{0,90}I_{2,90}]$ avec x = 0,10. La composition finale de ce cristal est donc certainement $(HEA,FA)_{1,10}[Pb_{0,90}I_{2,90}]$, et en tenant compte de la formulation générale $(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ déterminée à la partie suivante (**3.b**), plus précisément $(HEA)_{0,39}(FA)_{0,71}[Pb_{0,90}I_{2,90}]$. Néanmoins, aucune autre technique de caractérisation complémentaire n'a été effectuée pour confirmer cette composition finale.

3.b) Poudres précipitées.

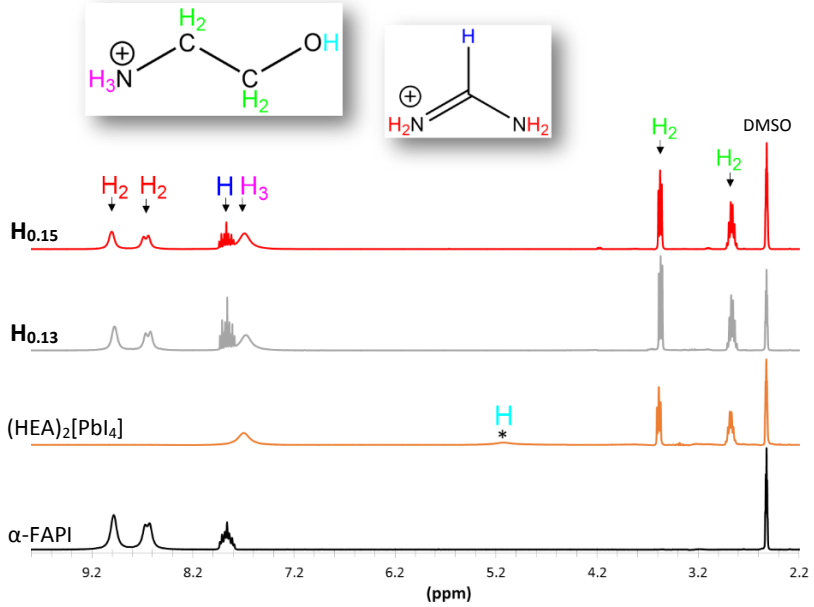
Les compositions des poudres *d*-α-FAPI-**H_x** (**$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$**) ont été déterminées par des mesures d'EDX (réalisées par Romain Mallet et Guillaume Mabailleau au SCIAM à Angers), de RMN ^1H en solution, et d'analyse élémentaire. Dans un premier temps, les rapports atomiques I/Pb ont été obtenus par EDX (détails techniques en **Annexe 7**). Les valeurs des rapports I/Pb obtenues sont les suivantes: 3,30 pour **$H_{0,13}$** et 3,36 pour **$H_{0,15}$**. Les valeurs de "x", déduites de ces rapports I/Pb et du réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, ont donc été estimées à x = 0,13 (**$H_{0,13}$**) et x = 0,15 (**$H_{0,15}$**). Ensuite, en tenant compte de la formulation $(HEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ nécessaire pour neutraliser la charge anionique du réseau inorganique, les compositions résultantes (encore incomplètes) $(HEA,FA)_{1,13}[Pb_{0,87}I_{2,87}]$ pour **$H_{0,13}$** et $(HEA,FA)_{1,15}[Pb_{0,85}I_{2,85}]$ pour **$H_{0,15}$** ont été obtenues (**Figure 48a**). Dans un deuxième temps, le rapport moléculaire HEA^+/FA^+ a été acquis par RMN ^1H en solution. A noter qu'un strict minimum de 60 mg des poudres **$H_{0,13}$** ou **$H_{0,15}$** a été dissous dans 0,35 mL de DMSO-d_6 pour pouvoir réaliser ces RMN. Les RMN ^1H en solution des deux Pérovskites témoins α-FAPI et PH 2D $(HEA)_2PbI_4$ ont également été effectuées. Les spectres RMN ^1H en solution des poudres α-FAPI, $(HEA)_2PbI_4$, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$** sont représentés à la **Figure 48b**. Le spectre RMN de la poudre α-FAPI révèle 2 signaux ^1H à 8,98 ppm et 8,65 ppm correspondants aux 2 groupements $-N\underline{H_2}^+$ du cation FA^+, ainsi qu' 1 signal à 7,86 ppm attribué au groupement $\underline{H}C-$ du FA^+. Le spectre RMN de $(HEA)_2PbI_4$ présente 4 signaux à 7,70 ppm, 5,13 ppm, 3,59 ppm, et 2,88 ppm. Ces 4 signaux appartiennent aux groupements $-N\underline{H_3}^+$ (7,70 ppm), $-O\underline{H}$ (5,13 ppm), et $-C\underline{H_2}C\underline{H_2}-$ (3,59 et 2,88 ppm) du cation HEA^+. Pour les spectres RMN des poudres **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$**, les signaux ^1H respectifs des deux cations HEA^+ et FA^+ sont nettement visibles. L'intégration

de ces signaux ^{1}H (**Annexe 21**) a permis ensuite d'obtenir les rapports moléculaires HEA^{+}/FA^{+} suivants: 0,81/1 pour $\mathbf{H_{0,13}}$ et 1,13/1 pour $\mathbf{H_{0,15}}$. Finalement, grâce à ces rapports HEA^{+}/FA^{+} et aux compositions déterminées par EDX, les compositions finales obtenues pour les poudres $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ sont respectivement $(HEA)_{0.51}(FA)_{0.62}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$ et $(HEA)_{0.61}(FA)_{0.54}[Pb_{0.85}I_{2.85}]$ (**Figure 48c**).

a)

Poudres précipitées	Rapport atomique I/Pb (mesures EDX)	Valeur déduite de x	Composition déduite
α-FAPI	≈ 3 (± 0.05)	0	$(FA)_1[Pb_1I_3]$
$\mathbf{H_{0,13}}$	3.30 (± 0.05)	0.13	$(HEA,FA)_{1.13}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$
$\mathbf{H_{0,15}}$	3.36 (± 0.05)	0.15	$(HEA,FA)_{1.15}[Pb_{0.85}I_{2.85}]$

b)



c)

Poudres précipitées	Composition déduite (EDX)	Rapport moléculaire HEA^{+}/FA^{+} (RMN ^{1}H solution)	Composition finale déduite
α-FAPI	$(FA)_1[Pb_1I_3]$	0	$(FA)_1[Pb_1I_3]$
$\mathbf{H_{0,13}}$	$(HEA,FA)_{1.13}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$	0.81	$(HEA)_{0.51}(FA)_{0.62}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$
$\mathbf{H_{0,15}}$	$(HEA,FA)_{1.15}[Pb_{0.85}I_{2.85}]$	1.13	$(HEA)_{0.61}(FA)_{0.54}[Pb_{0.85}I_{2.85}]$

Figure 48. a) *Tableau des données mesurées et déduites par EDX.* ***b)*** *Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres α-FAPI, $(HEA)_2PbI_4$,* ***$H_{0,13}$****, et* ***$H_{0,15}$****.* ***c)*** *Tableau des données mesurées et déduites par RMN ^{1}H en solution.*

Dans le but d'estimer une formulation générale du *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, les courbes $HEA^{+} = f(x)$ et $FA^{+} = f(x)$ ont été tracées (voir **Annexe 22**). Comme pour le *d*-MAPI, l'évolution de la courbe semble linéaire, malgré seulement 3 points. Bien évidement, d'autres compositions distinctes auraient permis de valider plus fidèlement cette évolution. Néanmoins, les équations des droites y = 3,90x et y = 1-2,90x obtenues pour $HEA^{+} = f(x)$ et $FA^{+} = f(x)$ aboutissent à la formulation générale $(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, qui est finalement assez proche de $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ obtenue pour le *d*-MAPI. Cette formulation générale

$(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ a ensuite été validée par les analyses élémentaires Pb, I, O, N, C, et H (**Figure 49**). Au final, la formulation générale du *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ est donc $\mathbf{(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]}$, et les deux compostions considérées $\mathbf{H_{0,13}}$ (x = 0,13) et $\mathbf{H_{0,15}}$ (x = 0,15) possèdent les formulations $(HEA)_{0.51}(FA)_{0.62}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$ et $(HEA)_{0.59}(FA)_{0.56}[Pb_{0.85}I_{2.85}]$, respectivement. Ces formulations finales divergent fortement des stœchiométries des précurseurs employées (rappel: 3/3/4,5 et 3/3/5,5 (PbI_2/FAI/éthanolamine) pour $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ respectivement). Ceci révèle la nécessité de déployer des efforts de caractérisation afin de déterminer les réelles compositions des Pérovskites, et non de se contenter des compositions proposées à partir des stœchiométries des précurseurs, surtout lorsqu'il est bien connu que les propriétés de ces Pérovskites sont étroitement liées à leurs compositions.

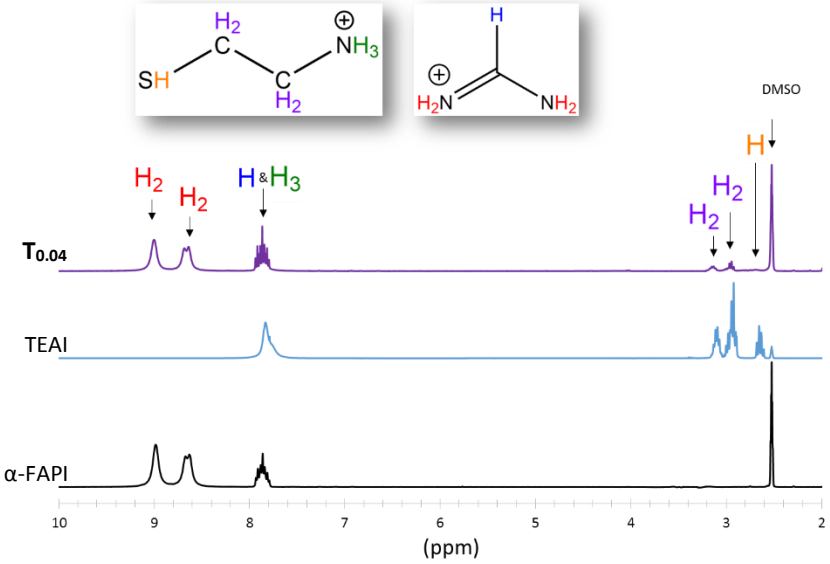
X	compositions obtenues à partir de $(HEA)_{3.90x}(FA)_{1-2.90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$	Mw ($g.mol^{-1}$)	%Pb	%I	%O	%N	%C	%H	%masse
0	$(FA)_1[PbI_3]$	632.90	32.74	60.15	0	4.42	1.90	0.79	attendu
			33.17	60.95	≈0	4.33	1.97	0.74	mesuré
0.13	$(HEA)_{0.51}(FA)_{0.62}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$	603.94	29.85	60.30	1.34	4.06	3.25	1.19	attendu
			27.64	55.87	1.59	4.22	3.81	1.28	mesuré
0.15	$(HEA)_{0.59}(FA)_{0.56}[Pb_{0.85}I_{2.85}]$	599.26	29.39	60.35	1.56	3.98	3.46	1.25	attendu
			26.98	55.58	1.74	4.30	4.11	1.38	mesuré
différence < 10% ; différence > 10%									

Figure 49. *Résultats des analyses élémentaires en % massique des éléments Pb, I, O, N, C, et H, des poudres α-FAPI,* $\mathbf{H_{0,13}}$*, et* $\mathbf{H_{0,15}}$*. Les % massiques mesurés sont comparés aux % massiques attendus calculés à partir de la formulation générale* $(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$*.*

La formulation de l'unique composition des poudres précipitées *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$ ($\mathbf{T_{0,04}}$) a également été évaluée par des mesures d'EDX, de RMN ^{1}H en solution, et d'analyse élémentaire. L'EDX a révélé un rapport I/Pb de 3,08 (± 0,05), ce qui correspond à une valeur de x = 0,04 et abouti à la formulation $(TEA,FA)_{1,04}[Pb_{0,96}I_{2,96}]$. Ensuite, un strict minimum de 80 mg de la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$ a été dissous dans 0,35 mL de DMSO-d_6 afin d'obtenir un spectre RMN ^{1}H en solution de qualité convenable (voir **Figure 50a**). Le spectre RMN ^{1}H témoin du précurseur TEAI a également été réalisé (**Figure 50a**), et indique 4 signaux ^{1}H attribués au cation TEA^+: 1 signal à 7,81 ppm, 2 signaux à 3,10 et 2,93 ppm, et 1 signal à 2,66 ppm qui correspondent aux groupements -$N\underline{H_3}^+$, ^+H_3N-$C\underline{H_2}$- et -$C\underline{H_2}$-SH, et -S$\underline{H}$, respectivement. Après intégration des signaux ^{1}H respectifs des cations TEA^+ et FA^+ du spectre RMN $\mathbf{T_{0,04}}$ (voir **Annexe 23**), le rapport moléculaire TEA^+/FA^+ a été quantifié à 0,13/1. Grâce à ce rapport et à la formulation incomplète $(TEA,FA)_{1,04}[Pb_{0,96}I_{2,96}]$ obtenue par EDX, la formulation finale proposée pour $\mathbf{T_{0,04}}$ est $(TEA)_{0,12}(FA)_{0,92}[Pb_{0,96}I_{2,96}]$. Cette composition a ensuite été validée par les analyses élémentaires du Pb, I, S, N, C, et H (voir **Figure 50b**). En revanche, aucune formulation générale n'a pu être calculée pour *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$, seule la formulation $\mathbf{(TEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]}$ peut être considérée, avec une unique composition en poudre $\mathbf{T_{0,04}}$ (x = 0,04). A noter qu'encore une

fois, la stoechiométrie des précurseurs utilisée pour synthétiser la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$ (rappel: 3/3/2,13-2,20 (PbI_2/FAI/cystéamine)) est très différente de la réelle composition de la poudre obtenue.

a)



b)

X	Formula	Mw ($g.mol^{-1}$)	%Pb	%I	%S	%N	%C	%H	%masse
0	α- $(FA)_1[PbI_3]$	632.90	32.74	60.15	-	4.42	1.90	0.79	attendu
			33.17	60.95	-	4.33	1.97	0.74	mesuré
0.04	$(TEA)_{0.12}(FA)_{0.92}[Pb_{0.96}I_{2.96}]$	625.30	31.81	60.07	0.61	4.39	2.23	0.89	attendu
			32.23	60.72	≈ 0	4.38	2.20	0.79	mesuré
différence < 10% ; différence > 10% ; limite de détection									

Figure 50. a) *Spectres RMN ^1H en solution du sel TEAI, des poudres α-FAPI et* $\mathbf{T_{0,04}}$.

b) *Résultats des analyses élémentaires en % massique des poudres α-FAPI et* $\mathbf{T_{0,04}}$.

Évidement, vu la faible quantité évaluée des cations TEA^+ (TEA^+/FA^+ = 0,13/1), et la faible variation du rapport I/Pb (3,08), il est possible d'émettre l'hypothèse que finalement ces cations TEA^+ ne sont pas incorporés au sein du réseau α-FAPI [PbI_3]. En effet, il est bien connu dans la littérature que certains cations organiques s'adsorbent à la surface des PHs 3D jouant ainsi un rôle de passivation (**introduction spécifique**, **partie 2.b**). Ici, pour la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$, laquelle a été synthétisée en milieu acide concentré, l'hypothèse d'une passivation impliquerait qu'une certaine quantité du sel TEAI soit adsorbée en surface des microcristaux α-FAPI. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres précipitées δ-FAPI et $\mathbf{T_{0,04}}$ ont été réalisées par Romain Mallet et Guillaume Mabilleau au SCIAM à Angers (voir **Figure 51a**). La poudre δ-FAPI est constituée de microcristaux en forme d'aiguille (longueur ≈ 10 à 20 µm) ce qui correspond clairement à la croissance préférentielle des chaînes [PbI_3] non-Pérovskites de δ-FAPI. Quant à la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$, elle est constituée de microcristaux en forme de parallélépipèdes de 2 à 4

µm en moyenne (**Figure 51b**). A ce propos, la forme 3D de ces microcristaux $\mathbf{T_{0,04}}$ prouve parfaitement que le réseau 3D de type α-FAPI a été obtenu directement à température ambiante. Ces microcristaux $\mathbf{T_{0,04}}$ possèdent donc en moyenne un volume de $3{,}2.10^{-17}$ m^3 et une surface de $6{,}4.10^{-11}$ m^2. Dans l'hypothèse d'une passivation de surface, ces microcristaux seraient donc la phase α-FAPI, de maille cubique avec a = 6,362 Å et V = 258 $Å^3$ (équivalent à $2{,}58.10^{-28}$ m^3) et contenant 1 cation FA^+, 1 Pb^{2+}, et 3 I^- par volume de maille.[259,261] Par un simple produit en croix, il y aurait donc $1{,}24.10^{+11}$ FA^+, $1{,}24.10^{+11}$ Pb^{2+}, et $3{,}72.10^{+11}$ I^- dans un microcristal α-FAPI (volume $3{,}2.10^{-17}$ m^3). A partir de ces résultats, il faudrait donc $0{,}13 \times 1{,}24.10^{+11}$ = $1{,}612.10^{+10}$ unités de TEAI adsorbées en surface pour satisfaire le rapport TEA^+/FA^+ = 0,13/1. Etant donné que TEAI cristallise dans la maille monoclinique (**Annexe 16**) de volume 620 $Å^3$ (soit $6{,}2.10^{-28}$ m^3), et que cette maille contient 4 unités TEAI, il faudrait donc un volume de $2{,}5.10^{-18}$ m^3 de TEAI adsorbé en surface des microcristaux α-FAPI pour atteindre $1{,}612.10^{+10}$ unités de TEAI. En tenant compte de la surface

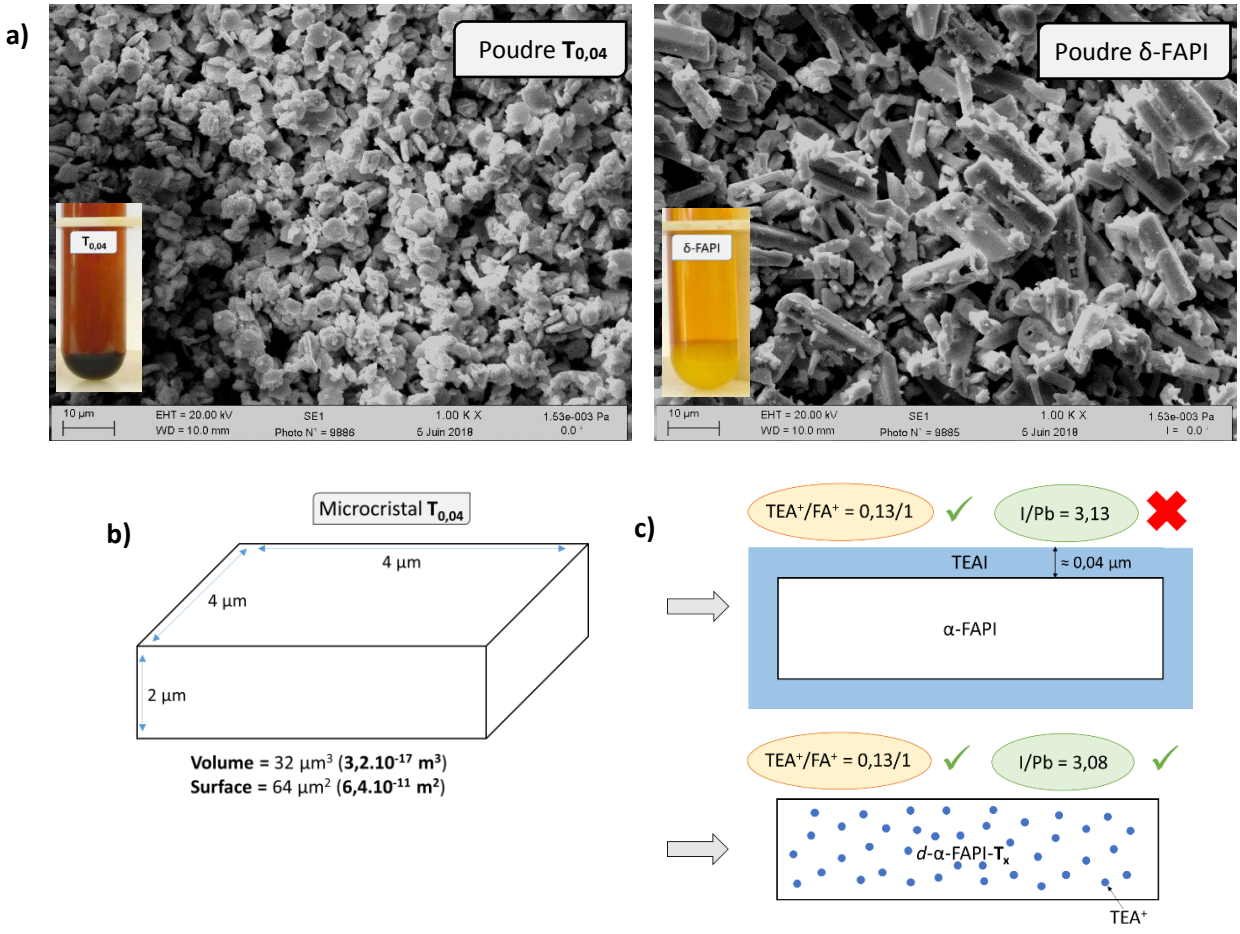


Figure 51. a) *Images MEB des poudres précipitées δ-FAPI et* $\boldsymbol{T_{0,04}}$. ***b)*** *Schéma illustrant les dimensions moyennes des microcristaux* $\boldsymbol{T_{0,04}}$. ***c)*** *Schéma illustrant l'hypothèse d'une passivation de surface par TEAI.*

de $6{,}4.10^{-11}$ m^2 des microcristaux, il y aurait donc une épaisseur d'environ 0,04 µm de TEAI en surface (**Figure 51c**). Une aussi grande épaisseur de passivation (1/5 de 2µm) semble peu probable, de plus il y aurait donc en surface un supplément de $1{,}612.10^{+10}$ I^-, ce qui ajouté aux $1{,}24.10^{+11}$ Pb^{2+} et $3{,}72.10^{+11}$ I^- présents dans les microcristaux conduit à un rapport I/Pb de 3,13, ce qui est supérieur à celui mesuré de 3,08. Ces résultats démontrent que la totalité des cations TEA^+ n'est pas adsorbée à la surface, ce qui signifie qu'une très grande majorité (ou la totalité) de ces cations est bel et bien incorporée au sein du réseau α-FAPI, générant ainsi la phase *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$ (**Figure 51c**). Finalement, les mesures RMN ^{13}C à l'état solide, présentées ci-dessous, révèleront que c'est bien la totalité des cations TEA^+ qui est incorporée au sein du réseau.

Des mesures complémentaires de RMN ^{13}C à l'état solide des poudres α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, et $\mathbf{T_{0,04}}$ ont donc été effectuées (par Jens Dittmer, IMMM) afin d'évaluer la dynamique, l'incorporation, ainsi que la localisation des cations HEA^+, TEA^+, et FA^+, au sein du réseau déficient $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Les spectres RMN ^{13}C par excitation directe des poudres α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, et $\mathbf{T_{0,04}}$ sont représentés à la **Figure 52a**. Comme attendu, le spectre de α-FAPI possède un seul signal à 156 ppm associé au seul Carbone de FA^+, alors que les spectres de $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ montrent le signal de FA^+ ainsi que deux autres signaux à 61 ppm et 46 ppm qui correspondent aux groupements -$\underline{C}H_2$-OH et -$\underline{C}H_2$-NH_3^+ du cation HEA^+. De manière remarquable, le signal ^{13}C de FA^+ est divisé en 3 pour les poudres $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ (160, 158, et 156 ppm), ce qui signifie que les cations FA^+ évoluent dans trois environnement différents au sein du réseau Pérovskite $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Ces trois environnements correspondent parfaitement aux 3 sites potentiels que les cations FA^+ peuvent occuper dans ce réseau déficient $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. La **Figure 52b** représente la structure inorganique $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ ainsi que ces 3 sites possibles des cations organiques. Le site n°1 (en bleu) correspond au site typique qu'occupe le cation FA^+ au sein d'un réseau Pérovskite cubique $[PbI_3]$. En revanche, les sites n°2 (en jaune) et n°3 (en vert) sont tout à fait inédits, ils existent seulement grâce à la substitution des "x" unités PbI^+ en (0; 0; z) de ce réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Ces deux nouveaux sites peuvent donc accueillir à leur tour des cations FA^+. Étant donné que le signal ^{13}C de FA^+ est divisé en trois, il en est déduit que les composés $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$ possèdent donc des cations FA^+ qui occupent chacun de ces 3 sites. Le signal ^{13}C de FA^+ le moins décalé par rapport à la référence α-FAPI (le signal le plus à droite, à 156 ppm) correspond certainement aux cations FA^+ qui évoluent dans le site n°1. Les deux autres signaux ^{13}C de FA^+ (les plus décalés, à 158 ppm et 160 ppm) sont donc associés aux sites n°2 et n°3. De plus, les signaux ^{13}C respectifs de FA^+ et HEA^+ semblent d'intensité et de dispersion relativement proches, signifiant que ces deux cations évoluent dans le même environnement et qu'ils sont tous deux incorporés au sein du même réseau Pérovskite. Quant au spectre ^{13}C en excitation directe de la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$ (**Figure 52a**), il présente un signal unique de FA^+, et deux signaux

de faibles intensités à 30 et 46 ppm attribués aux groupements -$\underline{C}H_2$-SH et -$\underline{C}H_2$-NH_3^+ du cation TEA^+, ce qui n'est pas étonnant vu la faible quantité de cations TEA^+ incorporés au sein du réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Cependant, en utilisant le mode "polarisation croisée" ("cross-polarization", mode CP), la détection des cations TEA^+ peut être sensiblement améliorée (voir **Annexe 24**), révélant ainsi que les signaux ^{13}C de TEA^+ sont relativement dispersés entre 46 et 30 ppm. Le mode CP a également été appliqué à la poudre $\mathbf{H_{0,13}}$ (**Annexe 24**) mais il n'a apporté aucune modification de l'intensité ou de la forme des signaux ^{13}C de HEA^+ par rapport au mode "direct" (excitation directe). Sachant que le mode CP permet d'améliorer la détection des signaux ^{13}C des espèces à faible dynamique, il semblerait donc que la dynamique des cations TEA^+

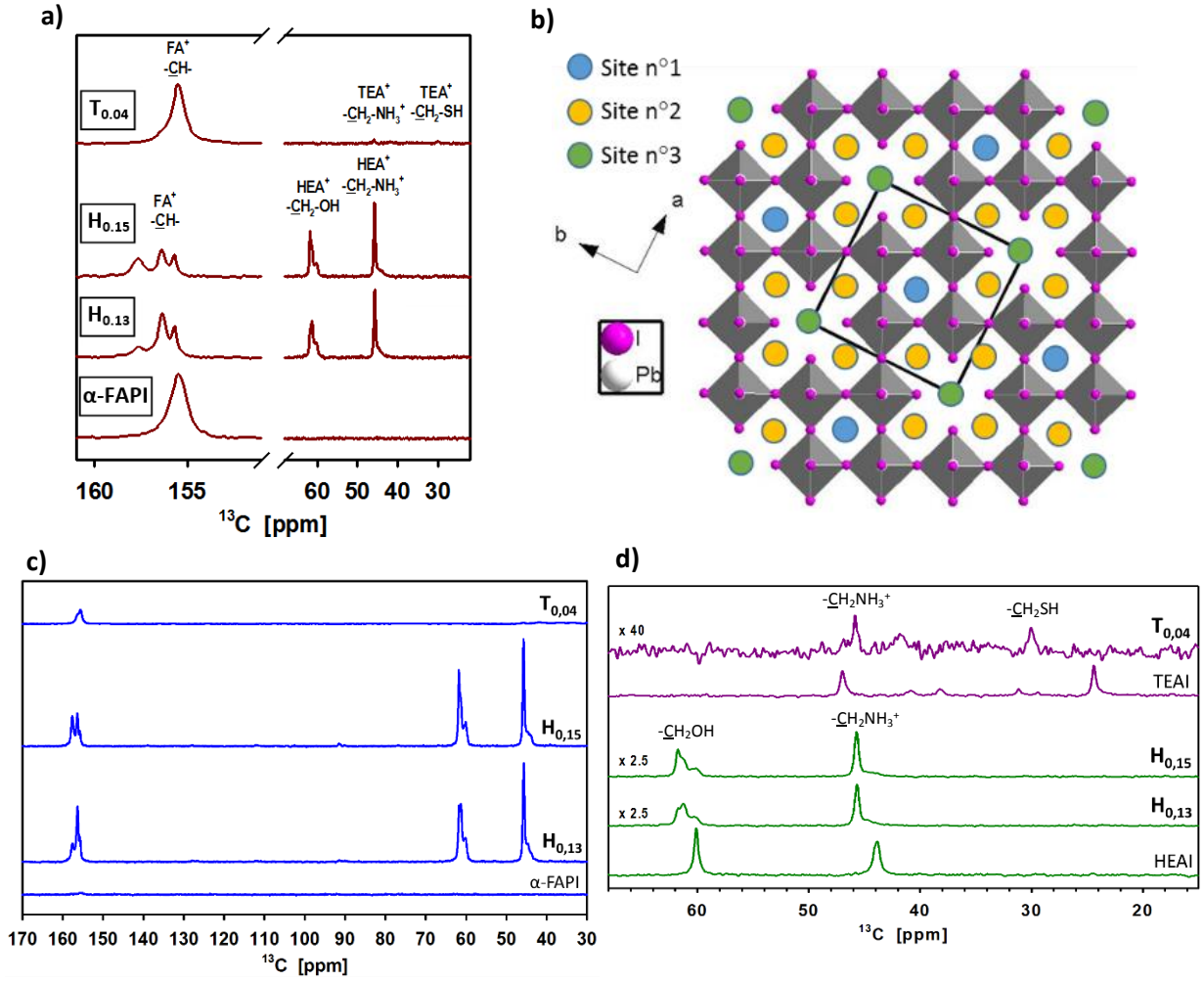


Figure 52. a) *Spectres RMN ^{13}C à l'état solide en mode direct des poudres α-FAPI,* $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, *et* $\mathbf{T_{0,04}}$. ***b)*** *Représentation du réseau déficient $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ et des 3 sites potentiels des cations organiques.* ***c)*** *Spectres RMN ^{13}C à l'état solide en mode CP des poudres α-FAPI,* $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, *et* $\mathbf{T_{0,04}}$. ***d)*** *Spectres RMN ^{13}C à l'état solide en mode direct des poudres* $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, *et* $\mathbf{T_{0,04}}$, *et des sels HEAI et TEAI.*

au sein du réseau [$Pb_{1-x}I_{3-x}$] soit plus faible que celle des cations HEA^+. De plus, afin de comparer la dynamique des cations FA^+ au sein des réseaux [PbI_3] et [$Pb_{1-x}I_{3-x}$], les spectres RMN ^{13}C en mode CP des poudres α-FAPI, **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, et **$T_{0,04}$** sont représentés à la **Figure 52c**. De manière remarquable, le signal ^{13}C de FA^+ est quasi-inexistant pour α-FAPI alors qu'il est nettement visible pour **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, et **$T_{0,04}$**. Cela signifie que la dynamique des cations FA^+ est beaucoup plus faible au sein du réseau déficient [$Pb_{1-x}I_{3-x}$] qu'au sein du réseau [PbI_3]. Finalement, le fait que la dynamique de FA^+ diminue fortement apporte une preuve supplémentaire, en particulier pour **$T_{0,04}$**, que le réseau Pérovskite initialement [PbI_3] a bel et bien été modifié en [$Pb_{1-x}I_{3-x}$], et que les phases *d*-α-FAPI-**H_x** et *d*-α-FAPI-**T_x** n'offrent pas le même environnement aux cations FA^+ que la phase α-FAPI.

Les spectres RMN ^{13}C en mode direct des sels HEAI et TEAI ont également été réalisés, et ont été comparés à ceux des poudres **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, et **$T_{0,04}$** (**Figure 52d**). Le spectre de HEAI révèle que les signaux ^{13}C des groupements -$\underline{C}H_2$-OH et -$\underline{C}H_2$-NH_3^+ se situent à 60 et 44 ppm, respectivement. Le signal -$\underline{C}H_2$-NH_3^+ apparaît donc décalé de 2 ppm par rapport aux poudres **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$** (46 ppm), ce qui affirme que le Carbone -$\underline{C}H_2$-NH_3^+ des cations HEA^+ n'a pas le même environnement dans le sel HEAI que dans les poudres **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$**. Ce résultat indique que tous les cations HEA^+ sont incorporés dans le réseau [$Pb_{1-x}I_{3-x}$] et qu'il n'y a pas la présence de HEAI. En revanche, les spectres **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$** montrent clairement que le signal ^{13}C autour de 60 ppm correspondant au groupement -$\underline{C}H_2$-OH est divisé en deux signaux à 60 ppm et 61 ppm (visible aussi sur les **Figures 52a** et **52c**). L'un des deux signaux, à 60 ppm, des poudres **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$** semble indiquer que le Carbone -$\underline{C}H_2$-OH est dans un environnement très proche de celui du sel HEAI. Ces deux signaux à 61 et 60 ppm sont donc probablement la conséquence de l'occupation des sites n°2 et n°3 par les cations HEA^+. Le signal -$\underline{C}H_2$-OH décalé à 61 ppm des poudres **$H_{0,13}$** et **$H_{0,15}$** est plus intense que le signal à 60 ppm, et provient probablement des HEA^+ occupant les sites n°2 qui sont les plus plus abondants (4 sites n°2 pour 1 site n°3) et les plus proches du réseau [$Pb_{1-x}I_{3-x}$]. Quant au signal -$\underline{C}H_2$-OH non décalé à 60 ppm, il est donc probablement attribué aux cations HEA^+ positionnés aux sites n°3, lesquels présentent un environnement local -$\underline{C}H_2$-OH similaire à celui de HEAI.

Par ailleurs, la **Figure 52d** montre que le spectre du sel TEAI présente deux signaux intenses à 47 et 35 ppm correspondants aux groupements -$\underline{C}H_2$-NH_3^+ et -$\underline{C}H_2$-SH de TEA^+. À noter que les signaux ^{13}C de faibles intensités à 41, 38, 31, et 29 ppm proviennent d'une impureté générée lors de la préparation de la mesure (TEAI hydraté probablement). Toutefois, les signaux de TEAI à 47 et 35 ppm ne sont pas présent sur le spectre de la poudre **$T_{0,04}$**, ils sont décalés à 46 et 30 ppm, ce qui signifie que TEAI n'est pas présent en surface des microcristaux **$T_{0,04}$** et que tous les cations TEA^+ sont bel et bien incorporés dans le réseau déficient [$Pb_{1-x}I_{3-x}$].

Pour finir, l'intégration des signaux ^{13}C a été possible pour les poudres $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{H_{0,15}}$ confirmant les rapports moléculaires HEA^+/FA^+ déterminés auparavant (≈ 0,8/1 pour $\mathbf{H_{0,13}}$ et ≈ 1,2/1 pour $\mathbf{H_{0,15}}$). En revanche, l'intégration pour la poudre $\mathbf{T_{0,04}}$ n'a pas pu être précise en raison des faibles intensités des signaux ^{13}C des cations TEA^+ qui sont proches de celle du bruit de fond.

3.c) Films minces.

Comme pour le *d*-MAPI, plusieurs films avec différentes stœchiométries des précurseurs ont été réalisés afin d'obtenir des films *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ et *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$ de compostions similaires à celles des poudres. Les compositions $(HEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ et $(TEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ des films minces α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, $\mathbf{T_{0,04}}$, et $\mathbf{T_{0,13}}$ ont été vérifiées par des mesures EDX (détails en **Annexe 7**). Cet outil de caractérisation a permis d'évaluer le rapport atomique I/Pb sur toute l'épaisseur des films (soit environ 200-350 nm), et non uniquement en surface comme par XPS. En effet, l'élément majoritaire détecté lors des mesures EDX est l'Etain (voir **Annexe 25**), lequel provient du substrat FTO. Les mesures EDX ont été effectuées en plusieurs endroits des films, avec plusieurs tailles de section (0,1x0,1 mm² jusqu'à 0,4x0,4 cm²), révélant un rapport I/Pb relativement homogène pour tous les films. Les valeurs obtenues des rapports I/Pb, ainsi que les valeurs déduites de "x" sont indiquées à la **Figure 53** ci-dessous.

	Film α-FAPI	Film $\mathbf{H_{0,13}}$	Film $\mathbf{H_{0,15}}$	Film $\mathbf{T_{0,04}}$	Film $\mathbf{T_{0,13}}$
Rapport I/Pb	≈ 3	3,30 (± 0,05)	3,34 (± 0,05)	3,09 (± 0,05)	3,29 (± 0,05)
x déduit (films)	0	0,13	0,15	0,04	0,13
x (poudres)	0	0,13	0,15	0,04	0,13

Figure 53. *Rapports I/Pb obtenus par EDX des films α-FAPI,* $\boldsymbol{H_{0,13}}$, $\boldsymbol{H_{0,15}}$, $\boldsymbol{T_{0,04}}$, *et* $\boldsymbol{T_{0,13}}$.

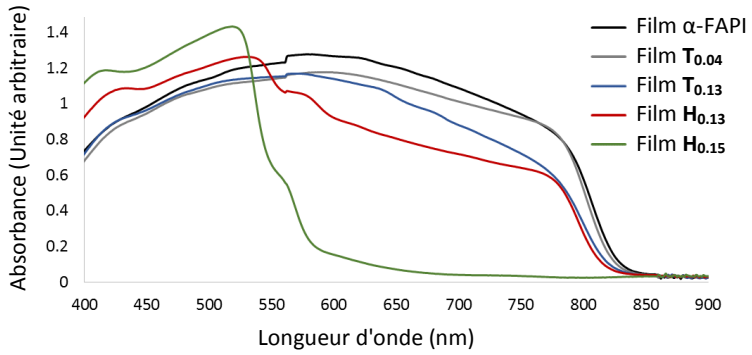
Ces valeurs de x obtenues pour les films α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, $\mathbf{T_{0,04}}$, et $\mathbf{T_{0,13}}$ sont très proches de celles des poudres respectives. Cela confirme que les compositions des films et des poudres α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, $\mathbf{T_{0,04}}$, et $\mathbf{T_{0,13}}$ sont similaires. Toutefois, seule la formulation de la partie inorganique $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ est confirmée ici, puisqu'aucune quantification des éléments S, O, N, C, et H n'a été possible par EDX (ni par XPS). Par ailleurs, des images MEB ont été réalisées durant ces expériences EDX sur ces films, mais malheureusement la résolution obtenue est seulement de 1 µm (voir **Annexes 26**). Néanmoins, il est possible d'observé que tous les films présentent des trous en surface, de taille et de répartition homogènes, ce qui n'est pas étonnant puisque ces films ont été réalisés à l'air libre (présence de micropoussières). De plus, la taille des grains de tous ces films semble inférieure à 1 µm, probablement autour de 0,1 µm, comme souvent dans la littérature (sans passivation).

4] Propriétés optoélectroniques.

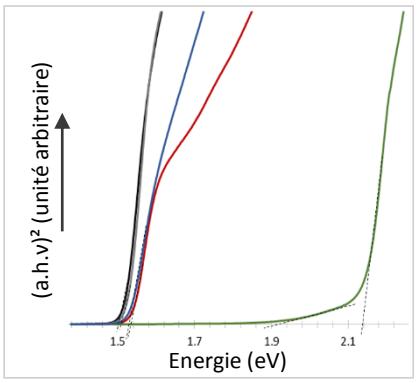
4.a) Absorption/émission UV-visible.

Les spectres de réflectance (R%) et de transmittance (T%) optique des films α-FAPI, **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, **$T_{0,04}$**, et **$T_{0,13}$** ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'une sphère d'intégration, avec un spectrophotomètre PerkinElmer LAMBDA 950, de résolution de 2 nm. La **Figure 54a** représente les spectres d'absorbance de ces films. Comme pour le *d*-MAPI (**chapitre 1**, **partie 4.a**) et les PHs "hollow",[249] l'absorbance entre 580 et 850 nm diminue progressivement lorsque la valeur de x augmente. En conséquence, la bande interdite optique augmente progressivement lorsque x croît, avec des valeurs estimées à 1,50 eV (α-FAPI), 1,51 eV (**$T_{0,04}$**), 1,53 eV (**$T_{0,13}$** et **$H_{0,13}$**), et 1,90-2,14 eV (**$H_{0,15}$**) via la courbe "Tauc plot" (**Figure 54b** et **54c**). De manière remarquable, cette ouverture de la bande interdite semble relativement modérée pour x ≤ 0,13, et plus importante entre x = 0,13 et x = 0,15.

a)



b)



c)

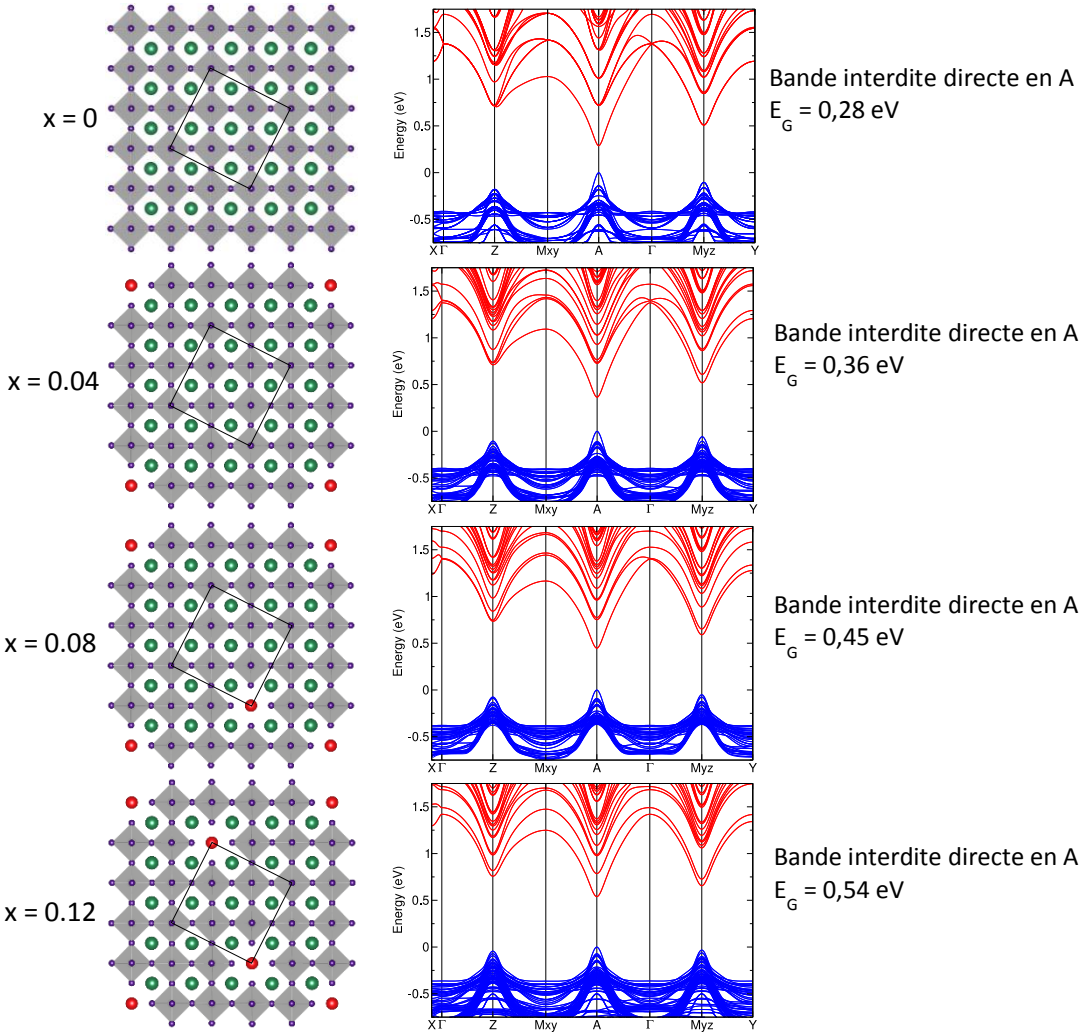
	α-FAPI	$T_{0,04}$	$T_{0,13}$	$H_{0,13}$	$H_{0,15}$
Bande interdite optique (eV)	1,50	1,51	1,53	1,53	1,90/2,14

Figure 54. *Spectres d'absorbance (**a**), courbes Tauc plot (**b**), et valeurs de la bande interdite optique (**c**) des films α-FAPI, **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, **$T_{0,04}$**, et **$T_{0,13}$**.*

4.b) Structure électronique.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure électronique du composé *d*-α-FAPI, des calculs théoriques basés sur la DFT incluant le couplage spin-orbite ont été réalisés par Mikaël Kepenekian et Claudine Katan à l'institut des Sciences Chimiques de Rennes (plus de détails en **Annexe 27**). Les calculs ont été effectués à partir de la structure résolue *d*-α-FAPI-**H_x** décrite précédemment à la **partie 2.a**. Comme

pour le *d*-MAPI (**chapitre 1**, **partie 4.b**), des ions Cs^+ ont été placés par calcul dans les sites n°1 à 3 (**Figure 52b**), là où les cations HEA^+ et FA^+ sont attendus. Les calculs ont été menés pour 6 compositions différentes de *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ afin de corréler l'ouverture de la bande interdite en fonction de la valeur de x. Pour cela, le modèle de base défini pour les calculs fut une super-maille de 5x5 octaèdres PbI_6 dans le plan ab, et d'un octaèdre PbI_6 selon l'axe c (voir **Figure 55**). Ce modèle consiste donc en 25 octaèdres PbI_6 qui se propagent dans le plan (ab). Ainsi, en substituant progressivement les atomes de Plomb et Iode aux coordonnées (0; 0; 1/2) et (0; 0; 0) par des cations Cs^+ en (0; 0; 1/2), il a été possible d'établir la structure électronique du *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ pour x = 0, x = 0,04, x = 0,08, x = 0,12, x = 0,16, et x = 0,20 (**Figure 55**). Pour x = 0, c'est-à-dire



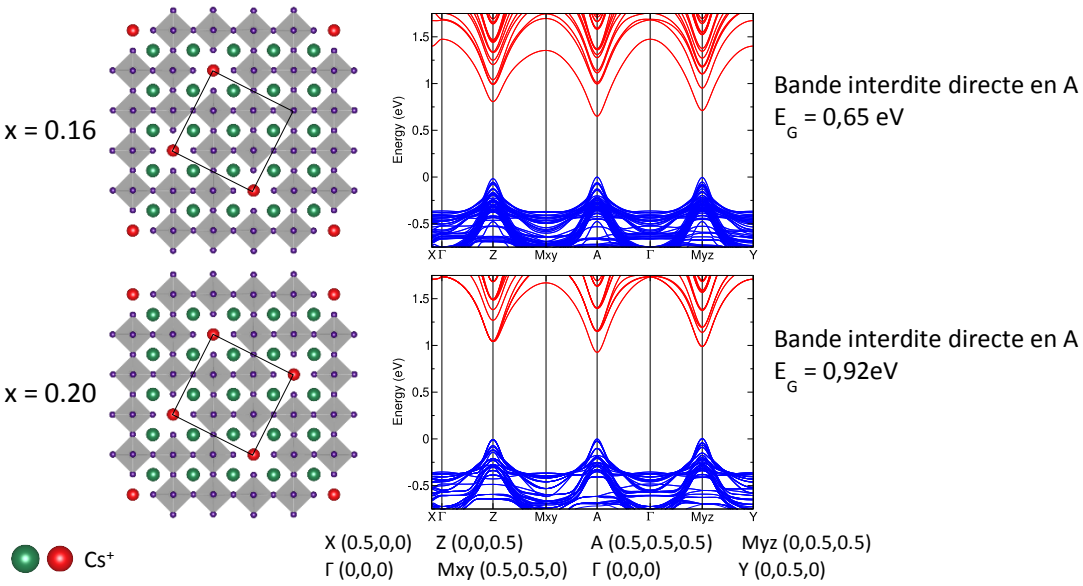


Figure 55. *Structures électroniques du d-α-FAPI-**H**$_x$ en fonction de x.*

α-FAPI (25/25 octaèdres), la structure électronique montre une bande interdite directe en A comme attendu, avec une énergie (E_G) estimée à 0,28 eV. Comme pour le MAPI et *d*-MAPI, cette valeur E_G est sous estimée à cause de la méthode de calcul Kohn Sham DFT, mais cela n'empêche en rien d'étudier l'évolution de la bande interdite en fonction de x. Et en effet, pour x = 0,04 (24/25 octaèdres) E_G = 0,36 eV, pour x = 0,08 (23/25 octaèdres) E_G = 0,45 eV, pour x = 0,12 (22/25 octaèdres) E_G = 0,54 eV, pour x = 0,16 (21/25 octaèdres) E_G = 0,65 eV, et pour x = 0,20 (20/25 octaèdres) E_G = 0,92 eV. De plus, le caractère direct en A de la bande interdite est conservé, quelque soit la valeur de x. Étant donné ce caractère direct, les E_G déterminées précédemment par absorption UV-visible, c'est-à-dire 1,50 eV (α-FAPI), 1,51 eV (**T$_{0,04}$**), 1,53 eV (**T$_{0,13}$** et **H$_{0,13}$**), et 1,90-2,14 eV (**H$_{0,15}$**), sont compatibles avec les E_G électroniques.

D'autre part, l'évolution de la valeur de l'E_G électronique déterminée par calcul, en fonction de la valeur de x (**Figure 56**), indique que pour x ≤ 0,12 l'ouverture de la bande interdite est plus modérée que pour x ≥ 0,12. Cette tendance semble en accord avec les mesures d'absorption UV-visible expérimentales précédentes (**partie 4.a**). Le modèle structural défini pour les calculs semble donc proche de la réalité puisque les résultats obtenus par calculs correspondent correctement aux résultats expérimentaux. En effet, selon le modèle défini pour les calculs, la substitution des "x" unités PbI^+ selon la direction (0; 0; z) intervient dans un premier temps sur un domaine "infini" en un point unique dans le plan (ab), sans la présence de la symétrie tétragonale typique du réseau [$Pb_{1-x}I_{3-x}$] (cas de x = 0,04). Puis dans un deuxième temps, cette substitution "infinie" selon (0; 0; z) se répète en d'autres points du plan (ab), aboutissant progressivement à la symétrie tétragonale du réseau [$Pb_{1-x}I_{3-x}$] (cas de x = 0,08 jusqu'à x = 0,20).

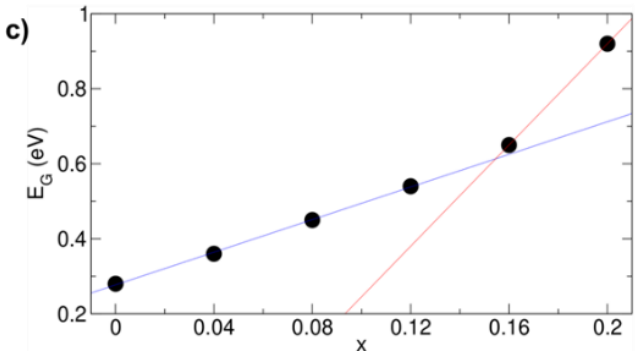


Figure 56. *Évolution de la bande interdite calculée en fonction de la valeur de x.*

4.c) Auto-dopage n-p variable.

Des mesures d'XPS ont été réalisées (par Vincent Fernandez, IMN) sur les films **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, **$T_{0,04}$**, et **$T_{0,13}$** (détails expérimentaux en **Annexe 10**), afin d'évaluer l'évolution de la différence énergétique E_F - E_{VB} (avec E_F = énergie du niveau de Fermi, E_{VB} = énergie de la bande de valence) en fonction de la valeur de x (voir **Figure 57a**). Les valeurs E_F-E_{VB} obtenues sont estimées à 0,59 eV pour x = 0,04 (**$T_{0,04}$**), 0,63-0,64 eV pour x = 0,13 (**$T_{0,13}$** et **$H_{0,13}$**), et 1,50 eV pour x = 0,15 (**$H_{0,15}$**). Il semble donc que E_F-E_{VB} croît modérément pour x ≤ 0,13, et bien plus fortement pour x > 0,13. De manière intéressante, cette évolution de E_F-E_{VB} est similaire à celle observée pour l'ouverture de la bande interdite en fonction de x (**parties 4.a** et **4.b**). De plus, en utilisant les niveaux électroniques 4d de l'Iode et 4f du Plomb comme références, il apparaît que le niveau énergétique de la bande de valence (E_{VB}) est indépendant de la valeur de x (voir **Annexe 28**). Cela suggère donc deux diagrammes de bandes différents pour x ≤ 0,13 et pour x > 0,13. En effet, en combinant les valeurs de la bande interdite électronique déterminées par calculs théoriques et les les valeurs E_F - E_{VB} obtenues par les mesures optiques, il est possible d'évaluer la position énergétique du niveau de Fermi (E_F), de la bande de conduction minimale (CBM), et de la bande de valence maximale (voir **Figure 57b**). Il semble donc que pour x ≤ 0,13, le *d*-α-FAPI possède un niveau de Fermi relativement proche de la VBM (≈ 0,6 eV), ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur dopé "p". Étonnamment, pour x > 0,13 ce comportement est inversé, avec un niveau de Fermi relativement proche de la CBM (≈ 0,4 eV), typique d'un semi-conducteur dopé "n". Dans la littérature, il est bien connu qu'en fonction de la stoechiométrie des précurseurs, il est possible de moduler la nature de l'auto-dopage du MAPI et du α-FAPI.[118] En effet, un excès des précurseurs MAI ou FAI (un défaut du précurseur PbI_2) favorise l'auto-dopage "p", et inversement. De plus, la température de recuit des films peut également changer la nature du dopage "p" en type "n" via le départ d'une certaine quantité de cations organiques.[115] Cependant, pour les films **$T_{0,04}$**, **$T_{0,13}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$**, le même recuit de 125 °C a été appliqué pour tous, et les stœchiométries des

précurseurs ont toutes présenté un excès de cations organiques (un défaut de PbI_2) (voir tableau en **Annexe 29**). Il apparaît donc que la modification de l'auto-dopage de type "p" vers "n" pour x > 0,13 ne soit pas expliquée par la température de recuit ni par la stoechiométrie des précurseurs. Il est possible qu'un autre paramètre externe inconnu puisse expliquer ce comportement, ou bien celui-ci est intrinsèque au *d*-α-FAPI. En effet, lorsque la valeur de x augmente, le nombre d'Iodes terminaux qui délimitent les cavités (0; 0; z) augmente aussi, ce qui pourrait éventuellement expliquer le changement de la nature du dopage en type "n" pour x > 0,13.

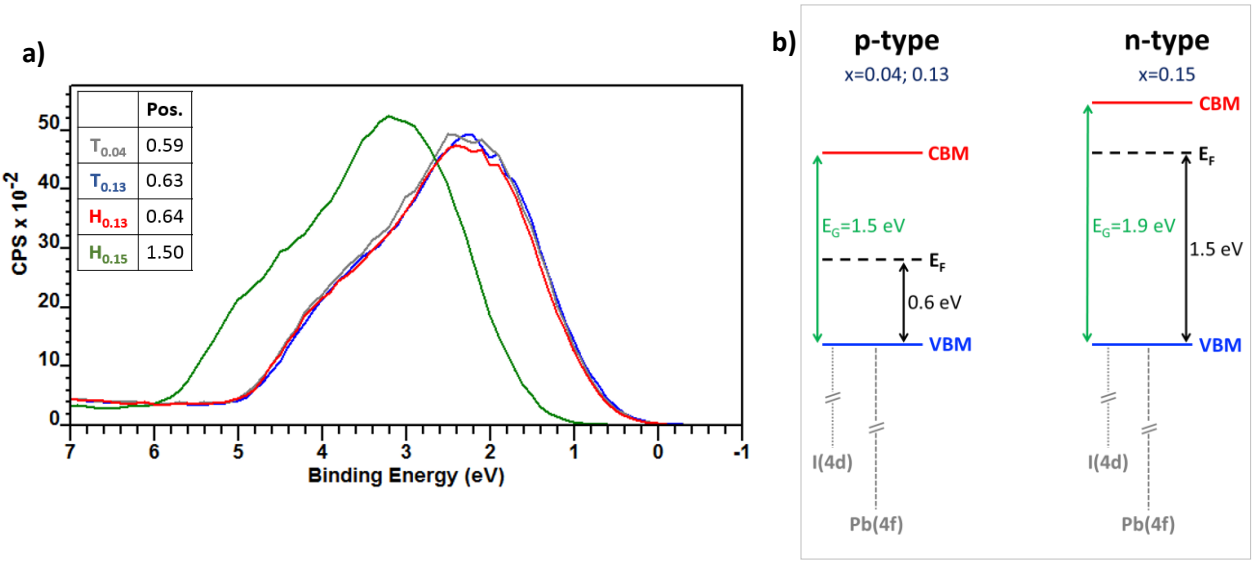


Figure 57. a) *Spectres XPS des films* ***$T_{0,04}$, $T_{0,13}$, $H_{0,13}$,*** *et* ***$H_{0,15}$,*** *représentant le niveau de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi (E_F - E_{VB}).* ***b)*** *Diagramme schématique des bandes et nature du dopage en fonction de la valeur de x.*

D'autre part, les mesures XPS ont également révélé la présence de deux différents types d'Azote pour les films *d*-α-FAPI, certainement associés aux groupements -$\underline{N}H_3^+$ et -$\underline{N}H_2^+$ des cations HEA^+/TEA^+ et FA^+ respectivement. Comme attendu, un seul type d'Azote (-$\underline{N}H_2^+$) est présent pour le film référence α-FAPI (voir **Annexe 30**). De plus, comme pour le *d*-MAPI, l'incorporation des cations HEA^+/TEA^+ a eu pour conséquence d'éliminer la formation de Pb(0) sous irradiation des rayons X continue lors des mesures XPS (**Annexe 31**).

5] Stabilité.

5.a) Analyse thermogravimétrique (ATG).

La stabilité thermique des poudres α-FAPI, **$T_{0,04}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$** a été évaluée par ATG (Instrument TGA Q500 V20.10 Build 36, rampe 10.00 °C/minute). Les courbes représentant la perte de masse (%) en fonction de la température (°C) sont représentées à la **Figure 58**. Les poudres **$T_{0,04}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$** présentent une perte de masse à partir de 230°C, alors que la perte de masse commence autour de 270°C pour la poudre α-FAPI. Il semblerait donc que la stabilité thermique de **$T_{0,04}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$** soit inférieure d'environ 40 °C par rapport à la référence α-FAPI (et supérieure de 10-30°C par rapport au MAPI et au *d*-MAPI, **chapitre 1 partie 5a**). Bien que la stabilité thermique de **$T_{0,04}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$** est relativement correcte, l'incorporation des cations HEA^+ ou TEA^+ n'est donc pas bénéfique pour améliorer la stabilité thermique de α-FAPI, probablement à cause des lacunes PbI^+ du réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.

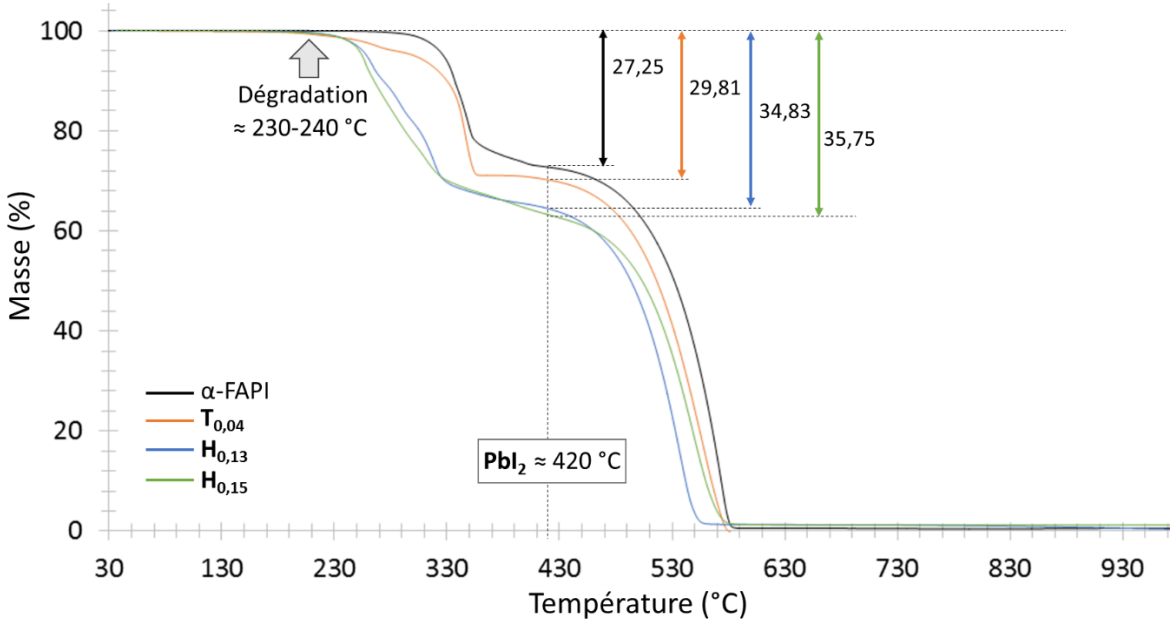


Figure 58. *Courbes ATG des poudres α-FAPI,* ***$T_{0,04}$***, ***$H_{0,13}$***, ***$H_{0,15}$***.

D'autre part, les poudres α-FAPI, **$T_{0,04}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$** montrent entre 230 et 420 °C une perte de masse de 27,25% (α-FAPI), 29,81% (**$T_{0,04}$**), 34,83% (**$H_{0,13}$**), et 35,75% (**$H_{0,15}$**). Ces pertes de masses correspondent à la perte de:

- $HC(NH_2)_2I$ (-171,9 $g.mol^{-1}$, -27,16% massique) pour α-FAPI ($HC(NH_2)_2PbI3$, Mw = 632,90 $g.mol^{-1}$).
- $(HSCH_2CH_2NH_3)_{0,12}(HC(NH_2)_2)_{0,92}(I)_{1,04}$ (-182,74 $g.mol^{-1}$, -29,22% massique) pour **$T_{0,04}$**, de formule $(HSCH_2CH_2NH_3)_{0,12}(HC(NH_2)_2)_{0,92}[Pb_{0,96}I_{2,96}]$ et Mw = 625,30 $g.mol^{-1}$.

- $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,51}(HC(NH_2)_2)_{0,62}(I)_{1,13}$ (-211,08 g.mol^{-1}, -34,95% massique) pour **$H_{0,13}$**, de formule $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,51}(HC(NH_2)_2)_{0,62}[Pb_{0,87}I_{2,87}]$ et Mw = 603,94 g.mol^{-1}.
- $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,59}(HC(NH_2)_2)_{0,56}(I)_{1,15}$ (-217,16 g.mol^{-1}, -36,24% massique) pour **$H_{0,15}$**, de formule $(HOCH_2CH_2NH_3)_{0,59}(HC(NH_2)_2)_{0,56}[Pb_{0,85}I_{2,85}]$ et Mw = 599,26 g.mol^{-1}.

Le produit de décomposition obtenu à 420°C pour les poudres α-FAPI, **$T_{0,04}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$** est donc comme attendu PbI_2, confirmant ainsi les compositions des composés α-FAPI, **$T_{0,04}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$**.

5.b) Test de stabilité à l'air libre.

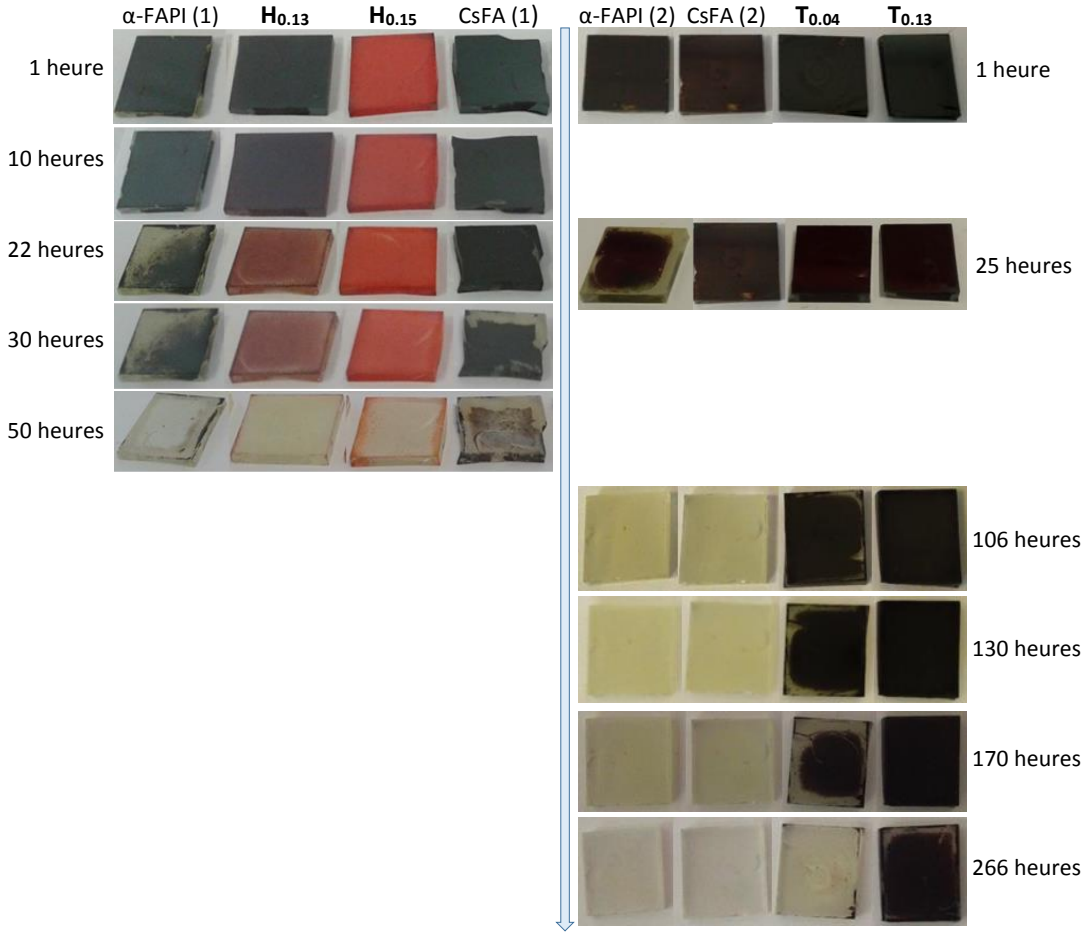


Figure 59. *Photographies des films α-FAPI, $Cs_{0,15}FA_{0,85}PbI_3$, **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, **$T_{0,04}$**, et **$T_{0,13}$** en fonction du temps de vieillissement.*

La stabilité de la phase Pérovskite (α) à l'air libre des films α-FAPI, $Cs_{0,15}FA_{0,85}PbI_3$, **$H_{0,13}$**, **$H_{0,15}$**, **$T_{0,04}$**, et **$T_{0,13}$** a été évaluée. Le $Cs_{0,15}FA_{0,85}PbI_3$ (abrégé CsFA) a été choisi en tant que deuxième référence étant donné que ce composé à cations mixtes favorise la formation de la phase α à moindre température et qu'il

possède une meilleure stabilité de la phase α à l'air libre que α-FAPI.[82] Tous ces films ont été réalisés par centrifugation en voie liquide à l'air libre à température ambiante, puis ils ont tous subi le même programme de recuit à 125 °C à l'air libre (excepté α-FAPI, 155 °C). Les films obtenus ont ensuite été conservés sur une table de bureau, sans aucune encapsulation, exposés à la lumière naturelle du soleil, à 25 °C, et à l'air libre avec 75-90 % de taux d'humidité. Ces films ont ensuite été photographiés (**Figure 59**) après 1 heure et jusqu'à 266 heures de vieillissement dans ces conditions.

Visuellement, il apparaît clairement que le *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$ présente la meilleure stabilité, avec une dégradation visible à partir de 106 heures pour $\mathbf{T_{0,04}}$ et à partir de 266 heures pour $\mathbf{T_{0,13}}$. Le CsFA est le deuxième plus stable de cette série, avec une dégradation visible à partir de 30 heures. Quant aux films *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ et α-FAPI, ils présentent des stabilités relativement proches, avec une dégradation visible à partir de 22 heures seulement.

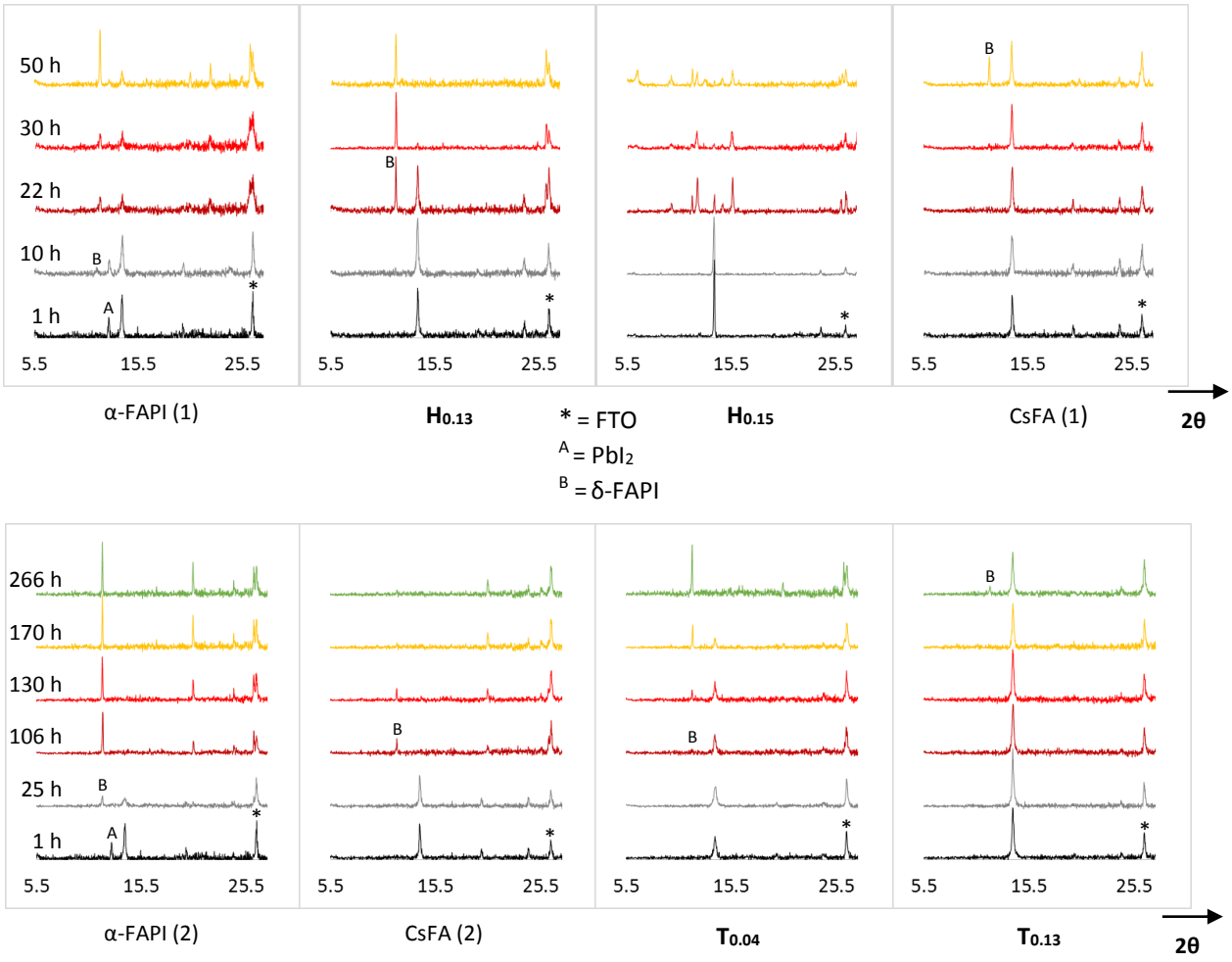


Figure 60. *Diffractogrammes des films α-FAPI, $Cs_{0,15}FA_{0,85}PbI_3$, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, $\mathbf{T_{0,04}}$, et $\mathbf{T_{0,13}}$ en fonction du temps de vieillissement.*

Les diffractogrammes de tous ces films en fonction du temps de vieillissement ont été réalisés (**Figure 60**), et ils ont permis d'apporter une information plus précise sur la nature du produit de décomposition ainsi que sur l'estimation du début de dégradation. Sans surprise, α-FAPI révèle après 1 heure la présence de PbI_2 à 12,8° (2θ), et après seulement 10 heures une raie de diffraction supplémentaire à 11,7° (2θ) apparaît. Cette raie à 11,7° est attribuée à la phase non-Pérovskite δ-FAPI. En effet, en conditions ambiantes, le composé α-FAPI se transforme rapidement en sa phase polymorphe thermodynamiquement stable et non-Pérovskite δ-FAPI.[205,259] Cette transformation en δ-FAPI est quasi-totale après 50 heures de vieillissement du film α-FAPI, et elle est l'unique responsable du changement de couleur de noir à jaune. Les diffractogrammes du film $\mathbf{H_{0,13}}$ indiquent que la transformation en phase δ est amorcée entre 10 et 22 heures, et totale après 50 heures seulement, alors que cette transformation en phase δ est totalement inhibée pour le film $\mathbf{H_{0,15}}$. En effet, ce dernier révèle l'apparition de plusieurs raies de diffraction entre 8° et 14° (2θ) après 22 heures de vieillissement. Ces raies ne sont attribuées à aucun produit de dégradation connu à l'heure actuelle. Quoiqu'il en soit, $\mathbf{H_{0,15}}$ semble commencer sa dégradation entre 10 et 22 heures, et est dégradé en quasi-totalité après 50 heures. Quant au film référence CsFA, il démontre une stabilité de la phase α qui surpasse celle des films α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{H_{0,15}}$, avec une transformation en phase δ amorcée entre 30 et 50 heures, et totale après 106 heures. À noter qu'avec le temps, le film CsFA transformé en phase δ devient totalement amorphe.

En ce qui concerne les films $\mathbf{T_{0,04}}$ et $\mathbf{T_{0,13}}$, ils présentent une transformation en phase δ grandement ralentie. En effet, $\mathbf{T_{0,04}}$ présente les premiers signes de phase δ après 106 heures, et se transforme totalement après 266 heures. De manière remarquable, $\mathbf{T_{0,13}}$ ne présente les premiers signes de phase δ qu'après 266 heures de vieillissement, ce qui est conséquent. En considérant le temps d'apparition des premiers signes de transformation en phase δ (ou dégradation autre), la stabilité croissante des films de cette étude est la suivante:

α-FAPI (10 heures) **<** $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$ (10-22 heures) **<** CsFA (30-50 heures) **<** $\mathbf{T_{0,04}}$ (106 heures) **<** $\mathbf{T_{0,13}}$ (266 heures).

L'incorporation des cations TEA^+ apparaît bien plus efficace pour ralentir la transformation en phase δ que les cations Cs^+ et HEA^+. En particulier, le film $\mathbf{T_{0,13}}$ présente une transformation en phase δ près de 30 fois plus lente que la référence α-FAPI, et 5 à 10 fois plus lente que la référence CsFA. Étonnamment, pour la même valeur de x, les films $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{T_{0,13}}$ ont des stabilités très différentes. Pourtant, les quantités des cations HEA^+ et TEA^+ sont probablement très proches (x = 0,13), leurs tailles sont relativement identiques, et ils possèdent tous deux une chaine alkyle $-CH_2CH_2-NH_3^+$. La seule différence notable entre ces deux cations est la fonction terminale: alcool (-OH) pour HEA^+ et thiol (-SH) pour TEA^+. Il est donc possible que la fonction -SH interagisse plus fortement avec le réseau déficient $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ que la fonction -OH, stabilisant

ainsi plus efficacement la phase α. Cette hypothèse est renforcée par les précédentes mesures RMN ^{13}C à l'état solide (**partie 3.b**), lesquelles ont mis en évidence que la dynamique des cations TEA^+ était plus faible par rapport à celle des cations HEA^+ au sein du réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. De plus, il est bien connu dans la littérature que le Soufre est en mesure d'interagir fortement avec le Plomb.[270-273]

---

270) Irina R. Pala and Stephanie L. Brock. "ZnS Nanoparticle Gels for Remediation of Pb^{2+} and Hg^{2+} Polluted Water". *Appl. Mater. Interfaces* (2012), 4, 2160-2167.

271) Ruihao Chen, Jing Cao, Yuan Duan, Yong Hui, Tracy T Chuong, Daohui Ou, Faming Han, Fangwen Cheng, Xiaofeng Huang, Binghui Wu, and Nanfeng Zheng. "High-Efficiency, Hysteresis-Less, UV-Stable Perovskite Solar Cells with Cascade ZnO−ZnS Electron Transport Layer". *J. Am. Chem. Soc.* (2019), 141, 1, 541-547.

272) Lili Gao, Sheng Huang, Lin Chen, Xiaolei Li, Bin Ding, Shiyu Huang, and Guanjun Yang. "Excellent Stability of Perovskite Solar Cells by Passivation Engineering". *Sol. RRL* (2018), 2, 1800088.

273) Xiaojuan Zhao, Shuangshuang Liu, Haitao Zhang, Sheng-Yung Chang, Wenchao Huang, Bowen Zhu, Yan Shen, Cai Shen, Deyu Wang, Yang Yang, and Mingkui Wang. "20% Efficient Perovskite Solar Cells with 2D Electron Transporting Layer". *Adv. Funct. Mater.* (2019), 29, 1805168.

6] Conclusion.

Le *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ est le parfait homologue du *d*-MAPI, et il constitue un premier pas dans le développement de la famille *d*-PHs. Le *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ possède une structure cristalline identique à celle du *d*-MAPI, et sa formulation générale $(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ est très proche de celle du *d*-MAPI. L'analyse RMN à l'état solide des poudres *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ a permis de mettre en évidence plusieurs environnements des cations HEA^+ et FA^+ au sein du réseau Pérovskite $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Ces deux cations sont répartis sur 3 sites cristallographiques (n°1, n°2, n°3) délimités par le réseau déficient $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Les cations FA^+ occupent les 3 sites à la fois, et les cations HEA^+ les sites (n°2 et n°3), engendrant ainsi un désordre statistique. Ce désordre explique pourquoi les analyses DRX sur monocristal n'ont pas permis de définir la position des cations HEA^+ et FA^+. Quant au *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$, de formulation $(TEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, celui-ci ne présente pas de modification structurale majeure par rapport au réseau inorganique α-FAPI, malgré l'incorporation des cation TEA^+.
Le *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ et le *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$ sont tous deux des solutions solides, ils sont obtenus directement à température ambiante contrairement au α-FAPI, et ils présentent des propriétés optoélectroniques pouvant être modulées de manière précise en fonction de la composition (x). Pour $x \leq 0,13$, ces deux *d*-α-FAPI possèdent une absorbance et une structure électronique relativement proches du composé α-FAPI, ce qui est encourageant pour une future application en PSCs à jonction simple. De plus, la stabilité de la phase Pérovskite (α) est remarquablement améliorée à l'air libre par rapport au α-FAPI, en particulier pour *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$ (x = 0,13), avec une transformation en phase δ ralenti par près de 30 fois. Ce comportement indique que la fonction -SH est possiblement plus efficace pour stabiliser le réseau Pérovskite $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.

Ces résultats détaillés dans ce chapitre 2 confirment l'intérêt de développer cette famille *d*-PHs, laquelle semble pouvoir combiner la structure et les propriétés des PHs 3D, tout en améliorant grandement la stabilité.

Chapitre 3: La famille *d*-PHs.

Ce dernier chapitre a pour but de recenser toutes les Pérovskites Halogénées déficientes (*d*-PHs) découvertes actuellement. Le point de départ de cette famille *d*-PHs est le *d*-MAPI, de formulation $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, auquel le **chapitre 1** fut consacré. Le *d*-MAPI est composé des 4 partenaires HEA^+, MA^+, Pb^{2+}, et I^-. Afin de développer cette famille *d*-PHs, de nombreuses substitutions de l'un (ou plusieurs à la fois) de ces 4 partenaires étaient envisageables. La substitution du MA^+ par FA^+ fut la première explorée, conduisant au *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, de formulation $(HEA)_{3,90x}(FA)_{1-2,90x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, décrit dans le **chapitre 2**. La substitution simultanée du HEA^+ par TEA^+ et de MA^+ par FA^+ fut la deuxième réalisée, aboutissant au *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$, de formulation $(TEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, décrit aussi dans le **chapitre 2**. Ce **chapitre 3** décrit brièvement les autres substitutions réalisées à partir du *d*-MAPI, lesquelles ont majoritairement été effectuées dans l'équipe de Nicolas Mercier à Angers. La plupart de ces substitutions présentées ci-dessous sont encore à l'étude actuellement.

Dans la continuité du *d*-MAPI et du *d*-α-FAPI ($\mathbf{H_x}$ et $\mathbf{T_x}$), une première partie de ce **chapitre 3** est consacrée aux autres *d*-PHs Iodoplombates obtenues avec un cation organique à 2 carbones de type $X\text{-}CH_2CH_2NH_3^+$ (X = HS, F). Dans une deuxième partie, les *d*-PHs Iodoplombates à base des cations organiques étendus à 3 carbones $HO\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH_3^+$ et $^+H_3N\text{-}CH_2CH(OH)CH_2\text{-}NH_3^+$ seront décrites. Une troisième partie sera consacrée aux *d*-PHs Bromoplombates et à l'unique *d*-PH Iodostannate. Et pour finir **ce chapitre 3**, une quatrième partie résumera les résultats et reportera une étude relative de stabilité à l'air libre de toutes les *d*-PHs Iodoplombates à base de FA^+ (films minces).

1] Iodoplombates à base de $X\text{-}CH_2CH_2NH_3^+$ (X = HS, F).

1.1) *d*-MAPI-$\mathbf{T_x}$: $\mathbf{(TEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]}$.

La substitution du partenaire HEA^+ par TEA^+ (tout en conservant le partenaire MA^+) a mené à la *d*-PH $(TEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Ce deuxième *d*-MAPI (*d*-MAPI-$\mathbf{T_x}$) a été obtenu pur, sous forme de poudres. Plusieurs tentatives de synthèse de cristaux *d*-MAPI-$\mathbf{T_x}$ ont également été effectuées, mais malheureusement les cristaux obtenus étaient systématiquement identiques au MAPI (aspect et structure). Toutefois, deux compositions (poudres précipitées) *d*-MAPI-$\mathbf{T_x}$, distinctes du MAPI, ont été obtenues ($\mathbf{T'_{0,03}}$ et $\mathbf{T'_{0,04}}$), en modifiant les proportions stœchiométriques des précurseurs (détails en **Annexe 32**). Ces deux poudres $\mathbf{T'_{0,03}}$ et $\mathbf{T'_{0,04}}$ sont de coloration noire (**Figure 61a**), et leurs diffractogrammes respectifs, ainsi que celui du MAPI, sont représentés à la **Figure 61b**. Les diffractogrammes des poudres $\mathbf{T'_{0,03}}$ et $\mathbf{T'_{0,04}}$ sont relativement similaires à celui du MAPI, toutefois, certaines raies de diffraction sont absentes pour $\mathbf{T'_{0,03}}$ et $\mathbf{T'_{0,04}}$ (23,5°,

31,7°, 37,2°, 47,4°, et 56,1°, en 2θ), et d'autres raies de **T'$_{0,03}$** et **T'$_{0,04}$** sont décalées vers les plus bas angles par rapport au MAPI (20,0°, 45,7°, 50,2°, et 58,9°, en 2θ). Ces résultats indiquent qu'en présence des cations TEA^+, **T'$_{0,03}$** et **T'$_{0,04}$** ont subi un léger changement structural par rapport au MAPI, ce qui est très certainement dû à l'incorporation des cations TEA^+ au sein du réseau inorganique Iodoplombate.

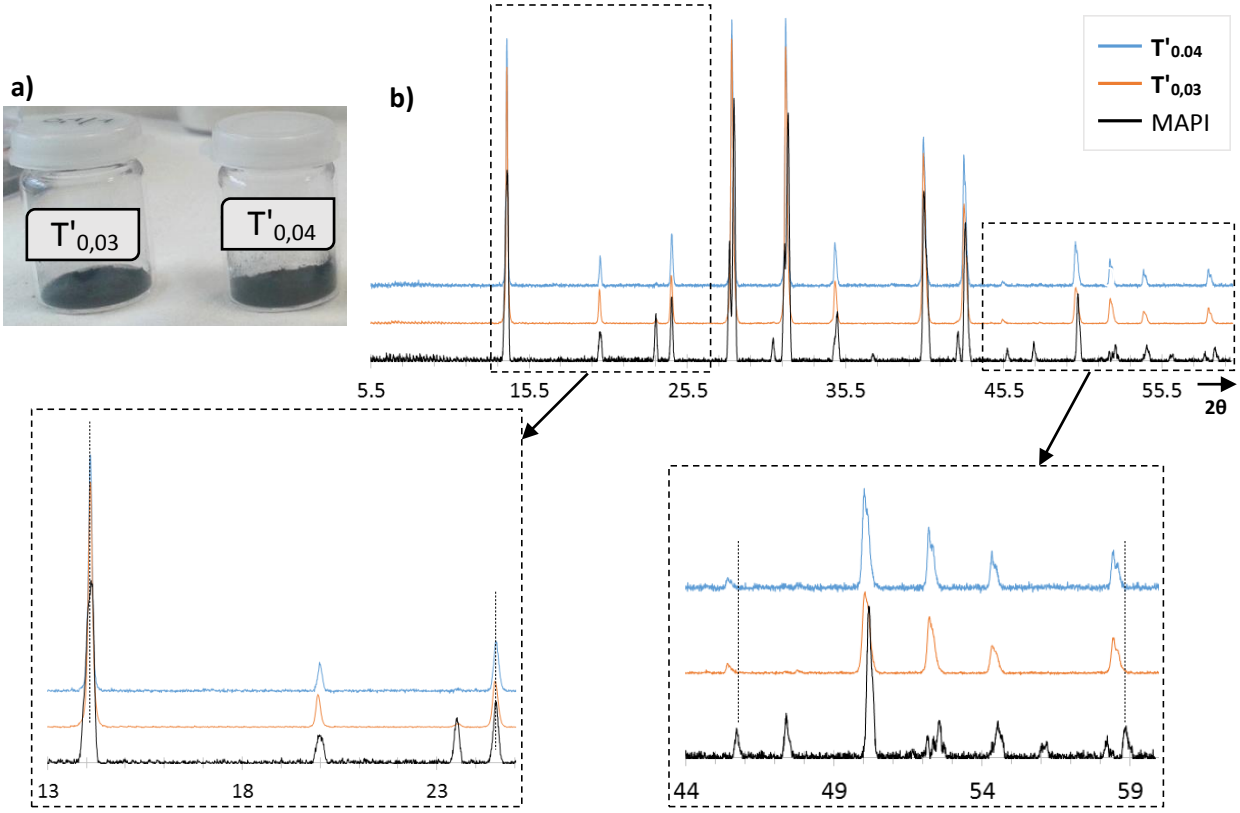


Figure 61. a) *Photographie des poudres précipitées* ***T'$_{0,03}$*** *et* ***T'$_{0,04}$****. **b)** Diffractogrammes des poudres précipitées MAPI,* ***T'$_{0,03}$****, et* ***T'$_{0,04}$****.*

Les compositions des poudres **T'$_{0,03}$** et **T'$_{0,04}$** ont été déterminées par des mesures d'EDX (Romain Mallet, SCIAM), de RMN ^{1}H en solution, et d'analyses élémentaires (Pb, I, S, N, C, H) (Valérie Bonin, Cécile Mézière, et CREALINS). En partant de l'hypothèse que **T'$_{0,03}$** et **T'$_{0,04}$** possèdent un réseau inorganique $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, et des rapports atomiques I/Pb estimés à 3,07 ± 0,05 (**T'$_{0,03}$**) et 3,08 ± 0,05 (**T'$_{0,04}$**) par EDX, les valeurs de x obtenues sont de 0,03 pour **T'$_{0,03}$** et 0,04 pour **T'$_{0,04}$**. Les réseaux inorganiques résultants sont donc $[Pb_{0,97}I_{2,97}]$ pour **T'$_{0,03}$** et $[Pb_{0,96}I_{2,96}]$ pour **T'$_{0,04}$**. Afin de neutraliser la charge anionique de ces réseaux, il faut considérer $(TEA,MA)_{1+x}$ cations organiques, ce qui conduit aux compositions incomplètes $(TEA,MA)_{1,03}[Pb_{0,97}I_{2,97}]$ pour **T'$_{0,03}$** et $(TEA,MA)_{1,04}[Pb_{0,96}I_{2,96}]$ pour **T'$_{0,04}$**. Les analyses RMN ^{1}H en solution de ces poudres **T'$_{0,03}$** et **T'$_{0,04}$** (voir **Annexe 33**) ont révélé la présence des deux cations TEA^+ et MA^+, et par intégration des signaux ^{1}H respectifs, les rapports moléculaires TEA^+/MA^+ ont été obtenus: 0,08 pour **T'$_{0,03}$**,

et 0,15 pour **T'$_{0,04}$**. Ces rapports ont ainsi permis de proposer les formulations complètes $(TEA)_{0,08}(MA)_{0,95}[Pb_{0,97}I_{2,97}]$ pour **T'$_{0,03}$** et $(TEA)_{0,14}(MA)_{0,90}[Pb_{0,96}I_{2,96}]$ pour **T'$_{0,04}$**. Ces deux compositions ont ensuite été validées par les analyses élémentaires (Pb, I, S, N, C, H) (voir **Annexe 34**), confirmant par la même occasion l'hypothèse d'un réseau inorganique déficient $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.

Une analyse complémentaire de RMN ^{13}C à l'état solide de la poudre **T'$_{0,03}$** a été réalisée (Jens Dittmer, IMMM) et est visible à la **Figure 62**. Trois signaux ^{13}C sont présents: un signal à 46 ppm attribué au groupement $-\underline{C}H_2NH_3^+$ de TEA^+, un signal à 32 ppm correspondant au groupement $-\underline{C}H_3$ de MA^+, et un dernier signal à 30 ppm associé au groupement $-\underline{C}H_2SH$ de TEA^+. Ces résultats de RMN ^{13}C sont cohérents avec ceux observés aux **chapitres 1** et **2**, et démontrent que **T'$_{0,03}$** contient simultanément les deux cations TEA^+ et MA^+ au sein de son réseau inorganique $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. De plus, aucun des deux signaux ^{13}C correspondants au sel TEAI (47 et 35 ppm, **chapitre 2**, **partie 3.b**) ne sont présents, confirmant ainsi que la totalité des cations TEA^+ est incorporée, et qu'il n'y a pas de TEAI en surface.

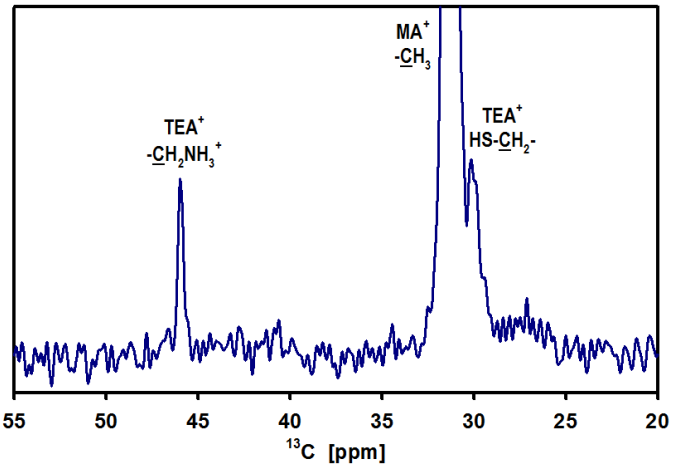


Figure 62. *RMN ^{13}C à l'état solide de la poudre **T'$_{0,03}$** (mode excitation directe).*

1.2) *d*-MAPI-F$_x$: $(FEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.

La substitution de HEA^+ par FEA^+ (Fluoroéthylammonium, $F\text{-}CH_2CH_2NH_3^+$) a engendré la *d*-PH $(FEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Ce 3ème *d*-MAPI (*d*-MAPI-**F$_x$**) a été obtenu pur, sous forme de cristaux, de poudres, et de films minces. Les détails à propos des conditions de préparation des cristaux, des poudres, et des films minces *d*-MAPI-**F$_x$** sont disponibles en **Annexe 35**. Les cristaux *d*-MAPI-**F$_x$** obtenus possèdent le même aspect atypique, en forme de croix (voir **Figure 63a**), que celui des cristaux *d*-MAPI (**chapitre 1**) et *d*-α-FAPI-**H$_x$** (**chapitre 2**). Malheureusement, aucun monocristal *d*-MAPI-**F$_x$** n'a pu être sélectionné, car ces cristaux en forme de croix sont finalement constitués de plusieurs monocristaux en forme d'aiguilles ultra fines, agglomérées, et très difficiles à dissocier les unes des autres. Toutefois, ces cristaux *d*-MAPI-**F$_x$** ont

été broyés, puis analysés par DRX sur poudres, et ont été comparés au MAPI (voir **Figure 63b**). Le diffractogramme des cristaux *d*-MAPI-**F$_x$** a été aligné à celui du MAPI au niveau de la raie de diffraction à 14,1° (2θ). En conséquence, il est clairement visible que les autres raies (24,3°, 28,0°, 31,4°, et 40,0°, en 2θ) du diffractogramme des cristaux *d*-MAPI-**F$_x$** sont décalées vers les plus bas angles par rapport au MAPI (comme pour le *d*-MAPI, **chapitre 1**). De plus, les raies à 23,5° et 30,9° (2θ) du MAPI sont absentes pour le *d*-MAPI-**F$_x$**, ce qui est également le cas pour le *d*-MAPI. Ces résultats indiquent qu'un changement structural considérable est intervenu, lequel est certainement associé à l'incorporation des cations FEA^+ au sein du réseau Pérovskite. En revanche, aucune des trois raies (010), (110), et (020), visibles à bas angles (< 13°, en 2θ), et typiques de la maille tétragonale (a = b = 14 Å, c = 6 Å) du *d*-MAPI, n'est présente. Il est donc difficile d'affirmer à 100% que le *d*-MAPI-**F$_x$** cristallise dans une maille similaire à celle de son homologue *d*-MAPI.

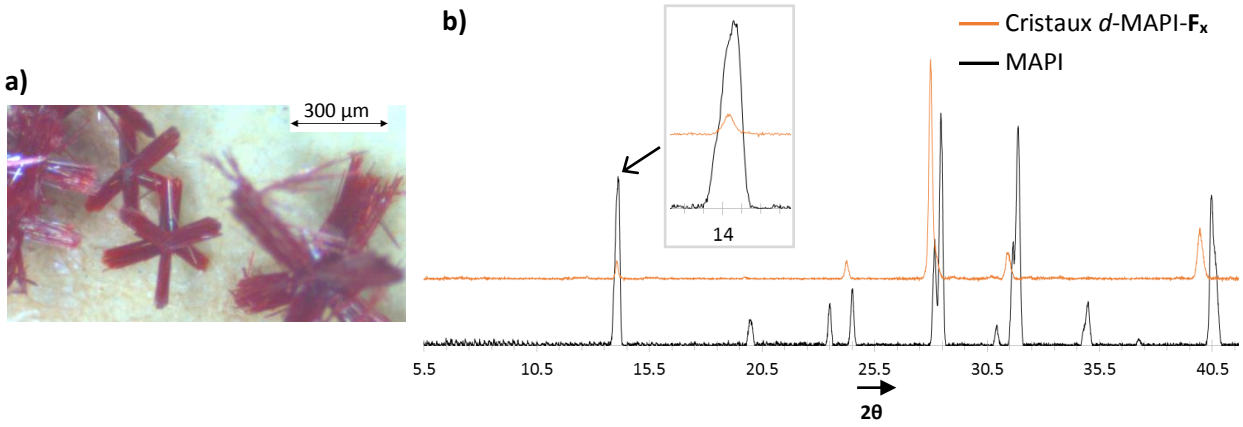


Figure 63. a) *Photographie des cristaux d-MAPI-**F$_x$**.* ***b)*** *Diffractogrammes de la poudre MAPI et des cristaux d-MAPI-**F$_x$** broyés.*

En variant les stœchiométries des précurseurs FEAI/MAI/PbI_2 (**Annexe 35**), trois compositions distinctes de poudres précipitées *d*-MAPI-**F$_x$** ont été obtenues, lesquelles seront dénommées par la suite **F4** (stoechiométrie 4/3/3, pour FEAI/MAI/PbI_2), **F8** (stoechiométrie 8/3/3), et **F12** (stoechiométrie 12/3/3). Les poudres **F4** et **F8** sont de coloration noire, et **F12** de coloration rouge foncé. Les diffractogrammes de ces trois poudres ont été réalisés et sont comparés à celui du MAPI à la **Figure 64**. Les diffractogrammes des poudres **F4**, **F8**, et **F12** ont été alignés à celui du MAPI au niveau de la raie à 14,1° (2θ). Sans surprise, **F4**, **F8**, et **F12** présentent un décalage vers les plus bas angles des raies de diffraction par rapport au MAPI, et ce décalage est de plus en plus important lorsque la stoechiométrie employée du précurseur FEAI augmente (**F4** < **F8** < **F12**). En effet, ce décalage progressif est probablement dû à la quantité croissante

d'incorporation des cations FEA^+ au sein du réseau inorganique, ce qui implique donc un changement structural de plus en plus prononcé.

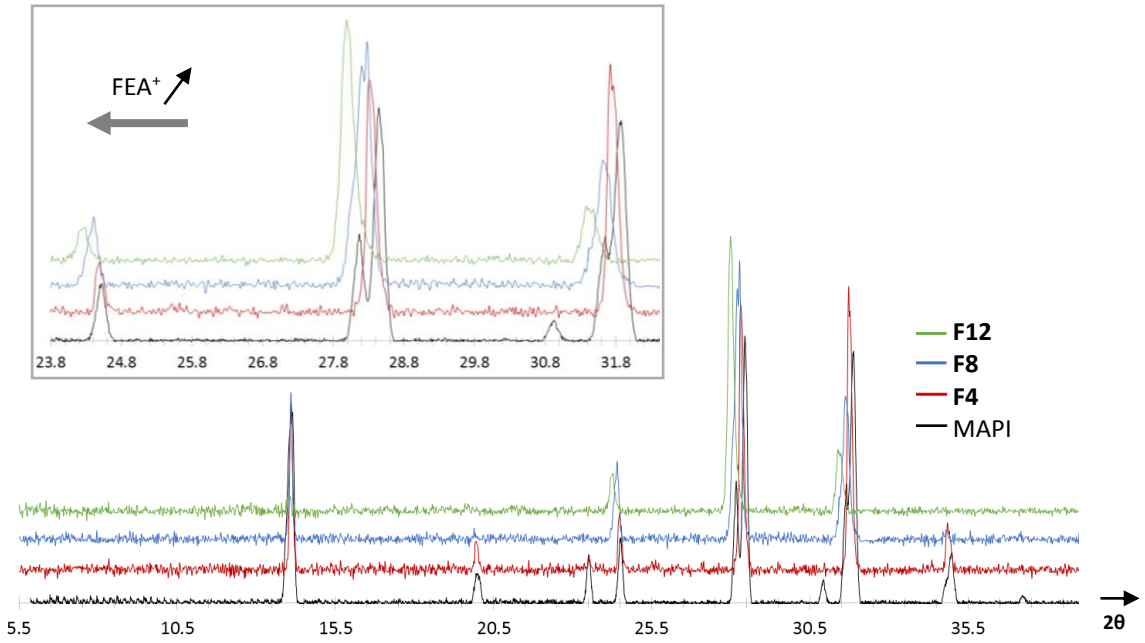


Figure 64. *Diffractogrammes des poudres MAPI,* ***F4****,* ***F8****, et* ***F12****.*

Les spectres RMN ^1H en solution des poudres **F4**, **F8**, et **F12** ont été réalisés, et comparés à celui du MAPI (**Figure 65**). Le spectre RMN du MAPI présente deux signaux à 7,50 ppm et 2,40 ppm, associés aux groupements $-N\underline{H_3}^+$ et $-C\underline{H_3}$ du cation MA^+, respectivement. Les spectres des poudres **F4**, **F8**, et **F12** montrent également les deux signaux à 7,50 et 2,40 ppm du MA^+, ainsi que 3 autres signaux à 7,98, 4,63, et 3,19 ppm correspondants aux groupements $-N\underline{H_3}^+$, $F-C\underline{H_2}$, et $-C\underline{H_2}-NH_3^+$ du cation FEA^+ (respectivement). À remarquer que les signaux des groupements $F-C\underline{H_2}$, et $-C\underline{H_2}-NH_3^+$ du cation FEA^+ sont dédoublés, probablement à cause d'un couplage Spin-Spin. Par la suite, l'intégration des signaux respectifs des cations FEA^+ et MA^+ a mené aux rapports moléculaires FEA^+/MA^+ suivants: 0,20/1 pour **F4**, 0,55/1 pour **F8**, et 1,02/1 pour **F12** (voir **Annexe 36**). Ces résultats confirment la quantité croissante d'incorporation des cations FEA^+ au sein du réseau inorganique (**F4** < **F8** < **F12**).

Étant donné l'aspect des cristaux (en croix, rouges), le décalage progressif observé par DRX, et le rapport moléculaire FEA^+/MA^+ croissant, il est très probable que le *d*-MAPI-$\mathbf{F_x}$ soit le parfait homologue du *d*-MAPI décrit au **chapitre 1**, et qu'il possède une formulation générale du type $(FEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. L'analyse par EDX (pour déterminer le rapport I/Pb) et les analyses élémentaires (Pb, I, F, N, C, H) seront prochainement réalisées afin de confirmer cette formulation du *d*-MAPI-$\mathbf{F_x}$.

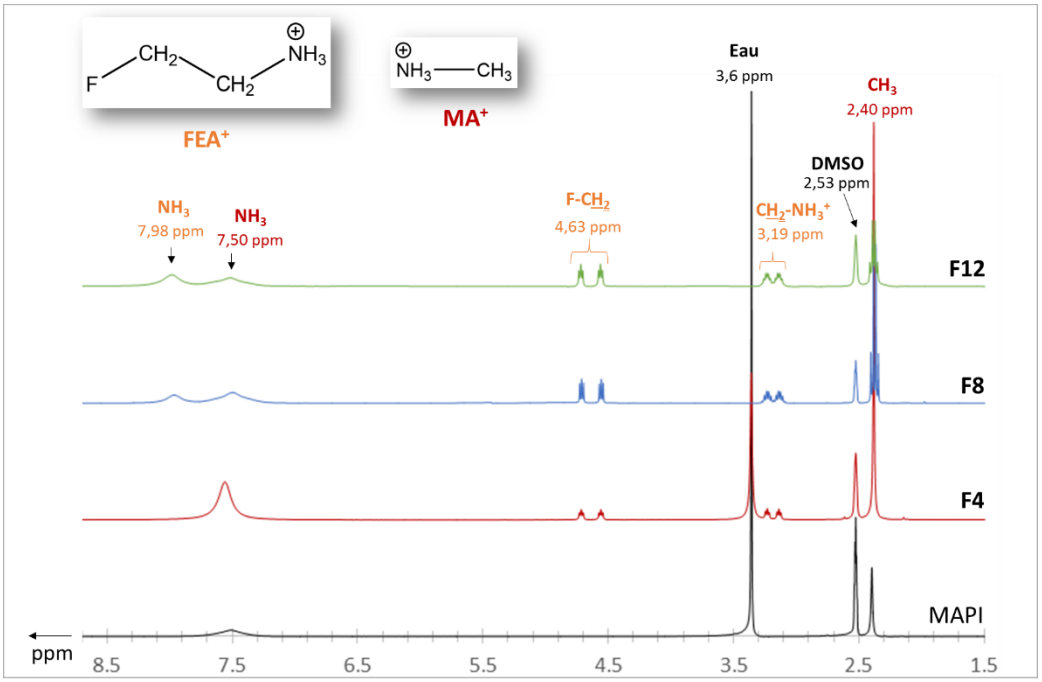


Figure 65. *Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres MAPI,* ***F4, F8****, et* ***F12****.*

Le *d*-MAPI-$\mathbf{F_X}$ peut facilement être préparé sous forme de films minces (**Annexe 35**), comme en témoigne la photographie et le décalage vers les plus bas angles (**Annexe 37**) des raies du diffractogramme du film *d*-MAPI-$\mathbf{F_X}$ de stoechiométrie 2/3/3 (précurseurs FEAI/MAI/PbI_2). D'autre part, l'absorption dans le domaine de l'UV-visible de ce film *d*-MAPI-$\mathbf{F_X}$ (2/3/3) a été évaluée (température ambiante, sphère d'intégration, PerkinElmer LAMBDA 950, résolution 2 nm), et comparée à celle d'un film MAPI (**Figure 66**). Le spectre d'absorption du *d*-MAPI-$\mathbf{F_X}$ (2/3/3) révèle clairement le même comportement observé pour les films *d*-MAPI (**chapitre 1**, **partie 4a**), avec une diminution de l'absorption entre 600 et 800 nm, ainsi qu'un déplacement hypsochrome du front d'absorption par rapport au MAPI (de 795 nm à 780 nm). Cela se traduit par une augmentation de la valeur énergétique de la bande interdite optique, avec 1,56 eV pour MAPI et 1,59 eV pour *d*-MAPI-$\mathbf{F_X}$ (2/3/3) (déterminées via la courbe Tauc Plot). Cette ouverture de la bande interdite optique est un autre élément révélateur de l'incorporation des cations FEA^+ et de la substitution d'unités PbI^+ au sein du réseau inorganique.

Les analyses par EDX de plusieurs films *d*-MAPI-$\mathbf{F_X}$, dont celui-ci (2/3/3), seront prochainement réalisées afin d'estimer le rapport atomique I/Pb et la valeur de x. Néanmoins, étant donné que la bande interdite optique du film *d*-MAPI-$\mathbf{F_X}$ (2/3/3) est de 1,59 eV, que la valeur de x est proportionnelle à l'ouverture de la bande interdite, et en tenant compte des valeurs de bande interdites optiques obtenues pour le *d*-MAPI (**chapitre 1**, **partie 4a**), il est probable que le film *d*-MAPI-$\mathbf{F_X}$ (2/3/3) ait une valeur de x proche de 0,10.

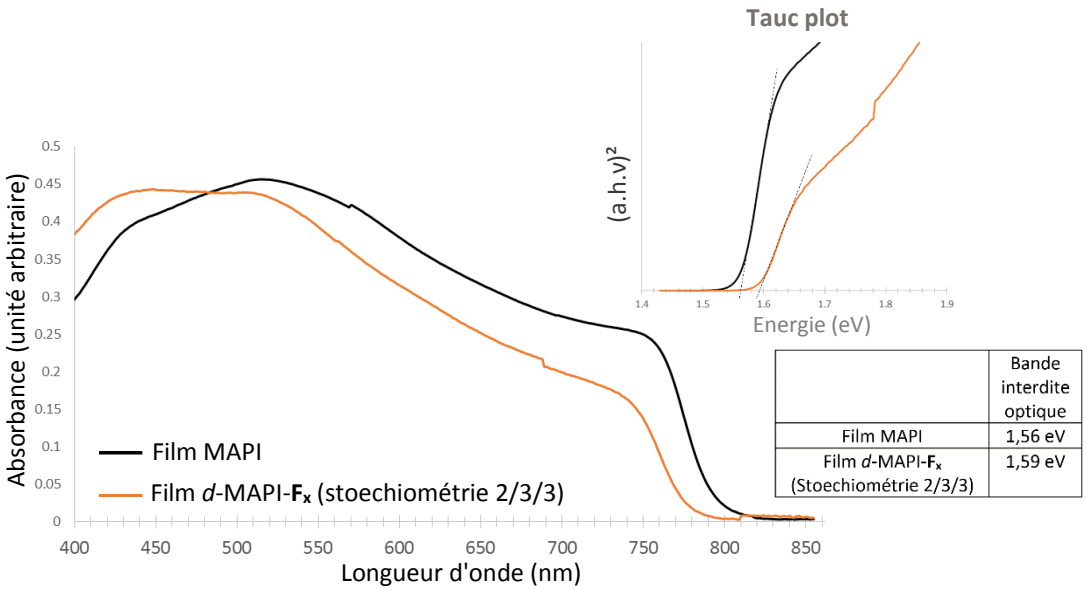


Figure 66. *Spectres d'absorption UV-visible, courbes Tauc Plot, et valeurs des bandes interdites optiques des films MAPI et d-MAPI-**F_x** (2/3/3).*

1.3) *d*-α-FAPI-F_x: $(FEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.

Après le succès de la substitution du cation HEA^+ par FEA^+, la substitution simultanée de HEA^+ par FEA^+ et de MA^+ par FA^+ a aussi été effectuée, conduisant avec réussite à la *d*-PH $(FEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Ce 3ème *d*-α-FAPI (*d*-α-FAPI-**F_x**) a été obtenu pur, sous forme de cristaux, de poudres, et de films minces (détails des méthodes de préparation, **Annexe 38**). Les cristaux *d*-α-FAPI-**F_x** ont été obtenus à température ambiante (contrairement au α-FAPI), et possèdent le même aspect d'aiguilles fines agglomérées en croix que les cristaux *d*-MAPI-**F_x** décrit à la **partie 1.2** précédente (voir **Figure 67a**). Par conséquent, il n'a pas été possible de sélectionner un monocristal *d*-α-FAPI-**F_x** dans le but de l'analyser par DRX sur monocristal. Toutefois, ces cristaux *d*-α-FAPI-**F_x** ont été broyés, puis analysés par DRX sur poudres. Le diffractogramme des cristaux *d*-α-FAPI-**F_x** a ensuite été comparé à celui du composé référence α-FAPI (**Figure 67b**), et pour cela, les deux diffractogrammes ont été alignés au niveau de la raie de 13,9° (2θ). Il apparaît ainsi que les cristaux *d*-α-FAPI-**F_x** présentent un décalage vers les plus bas angles des autres raies de diffraction (24,0°, 27,6°, 31,0°, et 39,5°, en 2θ) par rapport au α-FAPI. De plus, les raies à 24,5° et 34,6° (2θ) du α-FAPI sont absentes pour les cristaux *d*-α-FAPI-**F_x**. Ces changements structuraux sont identiques à ceux observés pour le *d*-α-FAPI-**H_x** (**chapitre 2**, **partie 2**), ce qui suggère que l'incorporation des cations FEA^+ (et la substitution des unités PbI^+) intervient de manière similaire pour le *d*-α-FAPI-**F_x** que pour le *d*-α-FAPI-**H_x**. Il est néanmoins nécessaire de préciser que les raies de diffraction (010), (110), et (020), à bas angles (< 13°, en 2θ), typiques

de la maille tétragonale du *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ (14 Å/14 Å/6 Å), ne sont pas visibles sur le diffractogramme des cristaux *d*-α-FAPI-$\mathbf{F_x}$.

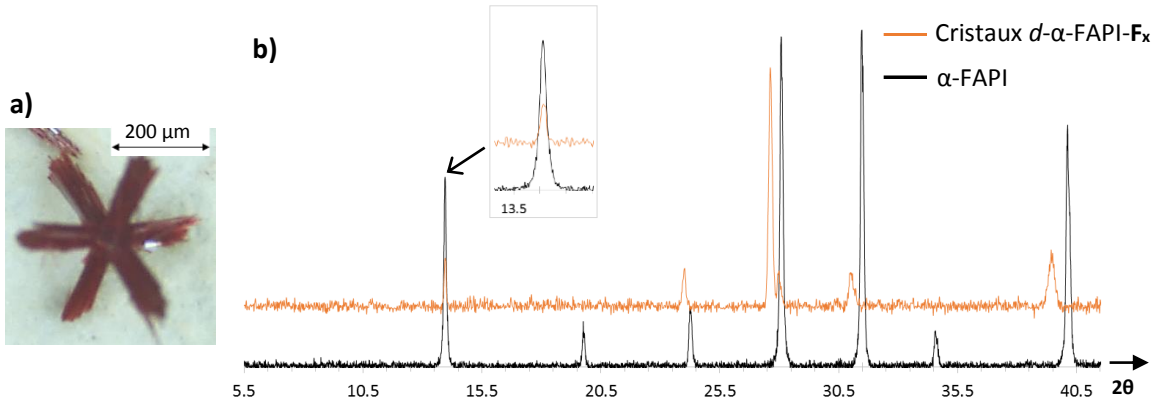


Figure 67. a) *Photographie des cristaux d-α-FAPI-$\mathbf{F_x}$.* ***b)*** *Diffractogrammes du α-FAPI et des cristaux d-α-FAPI-$\mathbf{F_x}$.*

Le *d*-α-FAPI-$\mathbf{F_x}$ a également été préparé directement sous forme de poudres, par précipitation immédiate à température ambiante (**Annexe 38**). En variant les proportions stœchiométriques des précurseurs FEAI, FAI, et PbI_2, il a été possible d'obtenir deux compositions distinctes **F'12** (stœchiométries 12/3/3 pour FEAI/FAI/PbI_2) et **F'16** (stœchiométries 16/3/3). Les poudres précipitées **F'12** et **F'16** présentent une coloration noire et rouge foncé (respectivement), alors que l'expérience témoin, sans FEAI (stœchiométries 0/3/3), a conduit à une poudre jaune correspondant au composé non-Pérovskite δ-FAPI (voir **Figure 68a**). Cela signifie que la présence des cations FEA^+ favorise la formation du réseau Pérovskite

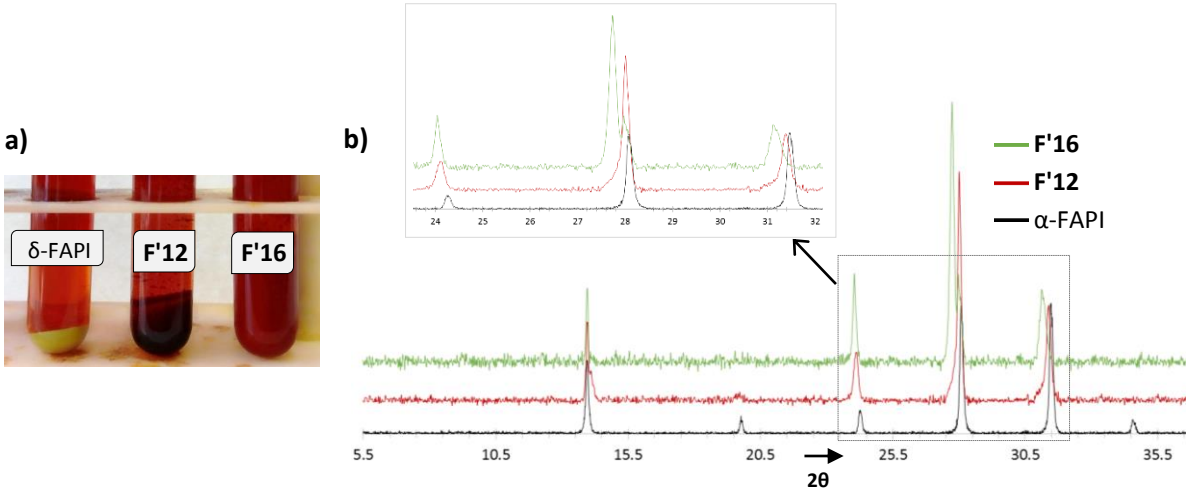


Figure 68. a) *Photographie des poudres précipitées δ-FAPI,* ***F'12****, et* ***F'16****.*

b) *Diffractogrammes des poudres α-FAPI,* ***F'12****, et* ***F'16****.*

α-FAPI à température ambiante, comme pour HEA^+ et TEA^+ (**chapitre 2**). Les poudres **F'12** et **F'16** ont ensuite été analysées par DRX sur poudres, et leurs diffractogrammes respectifs ont été comparés à celui du composé référence α-FAPI (**Figure 68b**). Les diffractogrammes **F'12** et **F'16** ont été alignés à celui du α-FAPI au niveau de la raie à 13,9° (2θ). Comme attendu, lorsque la stoechiométrie du précurseur FEAI augmente (**F'12** < **F'16**), le décalage vers les plus bas angles des raies à 24,0°, 27,6°, 31,0°, et 39,5° (2θ) est de plus en plus important, et les raies à 24,5° et 34,6° (2θ) disparaissent. Cette modification structurale, proportionnelle à la quantité des cations FEA^+, confirme que le *d*-α-FAPI-$\mathbf{F_x}$ est un homologue du *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, et qu'il possède probablement la formulation générale $(FEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.

Afin d'évaluer les rapports moléculaires FEA^+/FA^+, les mesures RMN ^1H en solution des poudres **F'12** et **F'16** ont été effectuées. Les spectres RMN ^1H résultants des poudres **F'12** et **F'16**, ainsi que celui de la poudre α-FAPI, sont visibles à la **Figure 69**. Le spectre α-FAPI révèle deux signaux à 8,98 et 8,65 ppm associés aux groupements -$N\underline{H_2}$ de FA^+, ainsi qu'un signal à 7,86 ppm correspondant au groupement -$C\underline{H}$ de FA^+. Quant aux spectres **F'12** et **F'16**, ils montrent les 3 signaux ^1H du cation FA^+, mais également 3 autres signaux à 7,98, 4,63, et 3,19 ppm associés aux groupements -$N\underline{H_3}^+$, F-$C\underline{H_2}$, et -$C\underline{H_2}$-NH_3^+ du cation FEA^+ (respectivement). Par la suite, l'intégration des signaux respectifs des cations FEA^+ et FA^+ a conduit aux rapports moléculaires FEA^+/FA^+ de 1,14/1 pour **F'12** et 1,63/1 pour **F'12** (voir **Annexe 39**), confirmant ainsi la quantité croissante d'incorporation des cations FEA^+ au sein du réseau inorganique (**F'12** < **F'16**). Il est important de préciser que les analyses EDX et élémentaires seront prochainement réalisées.

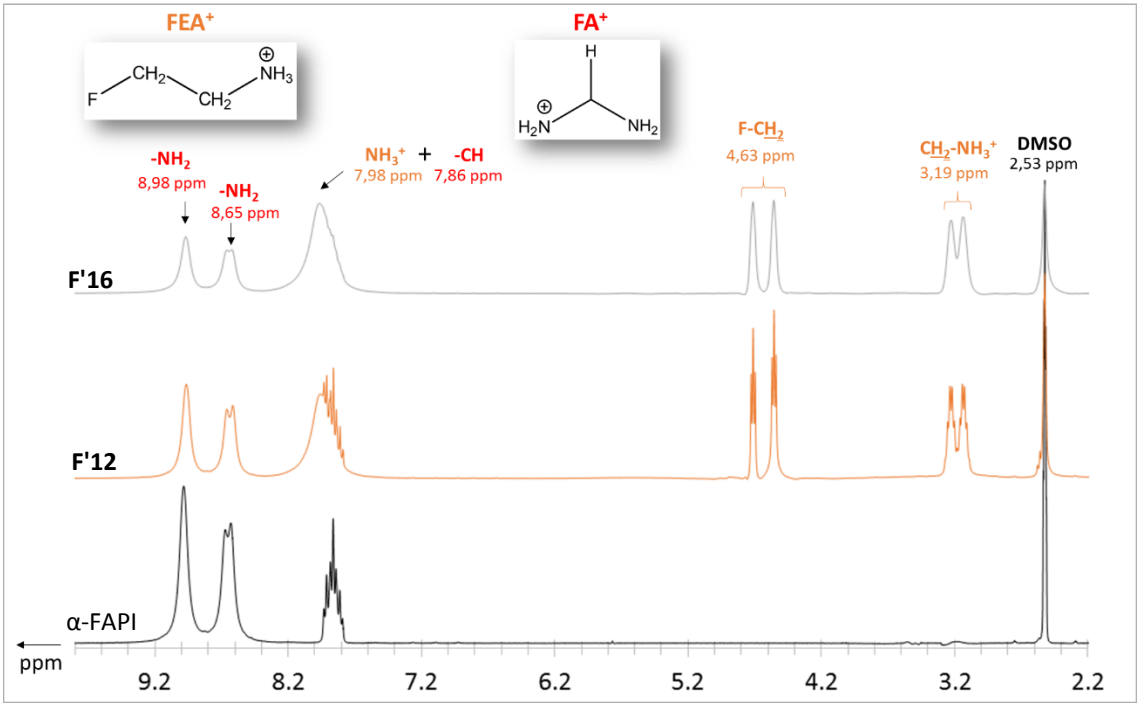


Figure 69. *Spectres RMN ^1H en solution des poudres α-FAPI, **F'12**, et **F'16**.*

Les films minces *d*-α-FAPI-**F_x**, réalisés à partir de deux stœchiométries différentes des précurseurs (0,5/3/3, et 1/3/3 pour FEAI/FAI/PbI_2), ont été photographiés et analysés par DRX (voir **Annexe 40**). Les deux diffractogrammes des films *d*-α-FAPI-**F_x** (0,5/3/3 et 1/3/3) montrent exactement le même décalage des raies vers les plus bas angles observé avec les poudres **F'12** et **F'16**, hormis bien sûr, les raies provenant du support FTO. D'autre part, les diffractogrammes de ces deux films *d*-α-FAPI-**F_x** ne présentent pas de raie à 12,8° (2θ) correspondant à PbI_2, contrairement au diffractogramme du film α-FAPI (**Annexe 40**). Ceci s'explique par la plus faible température de recuit (125 °C) des films *d*-α-FAPI-**F_x** par rapport au film α-FAPI (150°C), ce qui inhibe la formation de PbI_2.

L'absorption dans le domaine de l'UV-Visible des films *d*-α-FAPI-**F_x** (0,5/3/3 et 1/3/3) et α-FAPI a été évaluée (température ambiante, sphère d'intégration, PerkinElmer LAMBDA 950, résolution 2 nm). Les spectres d'absorption de ces trois films sont représentés à la **Figure 70**. Comme attendu, α-FAPI présente une absorption large, recouvrant tout le domaine du visible (400-850 nm), et possède une bande interdite optique de 1,50 V (estimée via la courbe Tauc Plot). En revanche, les films *d*-α-FAPI-**F_x** (0,5/3/3 et 1/3/3) montrent une diminution de l'absorption entre 600 et 850 nm, ainsi qu'une augmentation de la bande interdite optique (1,51 eV pour 0,5/3/3; 1,53 eV pour 1/3/3). Bien évidement, cette ouverture de la bande interdite est proportionnelle à l'incorporation croissante des cations FEA^+ au sein du réseau inorganique, et par conséquent à la valeur de x. À partir de ces spectres d'absorbance, ainsi que des valeurs des bandes interdites obtenues pour le *d*-α-FAPI-**H_x** et le *d*-α-FAPI-**T_x** (**chapitre 2**, **partie 4**), les films *d*-α-FAPI-**F_x** (0,5/3/3 et 1/3/3) possèdent probablement les valeurs de x suivantes: 0,04 pour le film 0,5/3/3, et 0,13 pour le film 1/3/3. Toutefois, afin de confirmer ces valeurs de x, les rapports atomiques I/Pb de ces films seront également évalués par EDX.

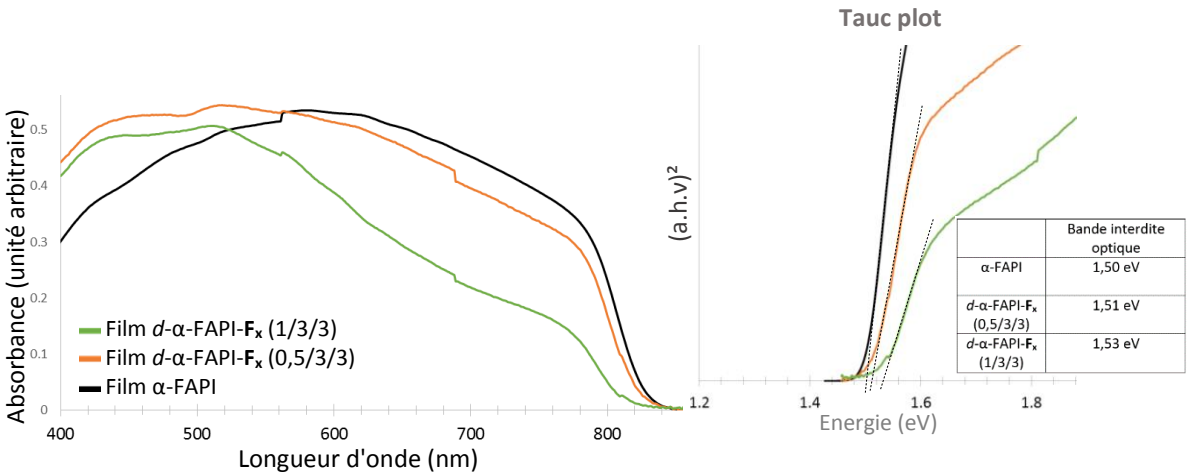


Figure 70. *Spectres d'absorption UV-visible et courbes Tauc Plot des films α-FAPI, d-α-FAPI-**F_x** (stœchiométries 0,5/3/3) et d-α-FAPI-**F_x** (stœchiométries 1/3/3).*

2] Iodoplombates à base de cations organiques étendus à 3 carbones.

Jusqu'à maintenant, les *d*-PHs Iodoplombates présentées dans ce manuscrit étaient à base des cations organiques HEA^+, TEA^+, et FEA^+, autrement dit, à base des cations organiques à 2 carbones $X\text{-}CH_2CH_2NH_3^+$ (avec X = HO, HS, F). Étant donné le succès de l'emploi ces cations organiques à 2 carbones, il a été envisagé d'utiliser des cations organiques étendus, à 3 carbones, de type $X\text{-}R\text{-}NH_3^+$ (R = motif à 3 carbones). Cette partie 2 concerne donc les composés *d*-PHs (et quasi-*d*-PH) Iodoplombates obtenus à partir des deux cations étendus à 3 carbones suivants: $HO\text{-}CH_2CH_2CH_2NH_3^+$ (Hydroxypropylammonium, abrégé HPA^+) et $^+H_3NCH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2NH_3^+$ (dication 2-Hydroxypropane-1,3-diammonium, abrégé Dic^{2+}).

2.1) Quasi-*d*-PH $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.

La substitution du cation HEA^+ par le cation étendu HPA^+ a été effectuée, et étudiée, par Justine Tessier (en stage de Master 2ème année) au laboratoire MOLTECH-Anjou à Angers (équipe Nicolas Mercier). Cette substitution a abouti au composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$. Ce composé a été obtenu pur, sous forme de cristaux (les détails concernant la synthèse sont disponibles en **Annexe 41**). Les cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ obtenus ont la forme d'aiguilles vertes foncées (voir **Figure 71a**), et ils ont révélé par DRX sur monocristal une maille triclinique a = 8,871 Å, b = 13,878 Å, c = 15,810 Å, α = 111,20°, β = 90,71°, γ = 105,48°, et V = 1736 $Å^3$ (à 150 Kelvins). La structure du composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ a été résolue dans le groupe d'espace P-1 (données cristallographiques en **Annexe 42**). Le composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ peut être qualifié de quasi-*d*-PH car il possède un réseau inorganique 3D proche d'un réseau Pérovskite, lequel présente des cavités unidimensionnelles selon l'axe a (voir **Figure 71b**). En effet, ce réseau $[Pb_5I_{17}]$ est constitué d'un sous-réseau Pérovskite 2D (en orange, **Figure 71b**). Ce sous-réseau Pérovskite 2D est constitué de deux couches d'octaèdres PbI_6 liés par sommets, qui se propagent en paliers dans le plan (ab): 4xPb-I perpendiculairement à l'axe c, puis 2xPb-I selon l'axe c, et ainsi de suite. À chaque palier, ces couches pérovskites sont connectées entre-elles par des ions Pb^{2+}, lesquels forment des octaèdres PbI_6 liés par faces (en bleu, **Figure 71b**). Concernant les cations organiques, les cations HPA^+ se situent tous dans les cavités, avec 6 HPA^+ par maille, alors que les cations MA^+ sont tous localisés dans les sous-réseaux Pérovskites 2D, avec 1 cation MA^+ par maille (voir **Figure 71b**).

L'incorporation simultanée des cations HPA^+ et MA^+ est un succès, mais le réseau inorganique, initialement $[PbI_3]$, a finalement adopté un réseau 3D quasi-Pérovskite $[Pb_5I_{17}]$, déficient en Plomb et Iode (cavités), afin de pouvoir supporter l'incorporation de 6 cations HPA^+ et 1 cation MA^+.

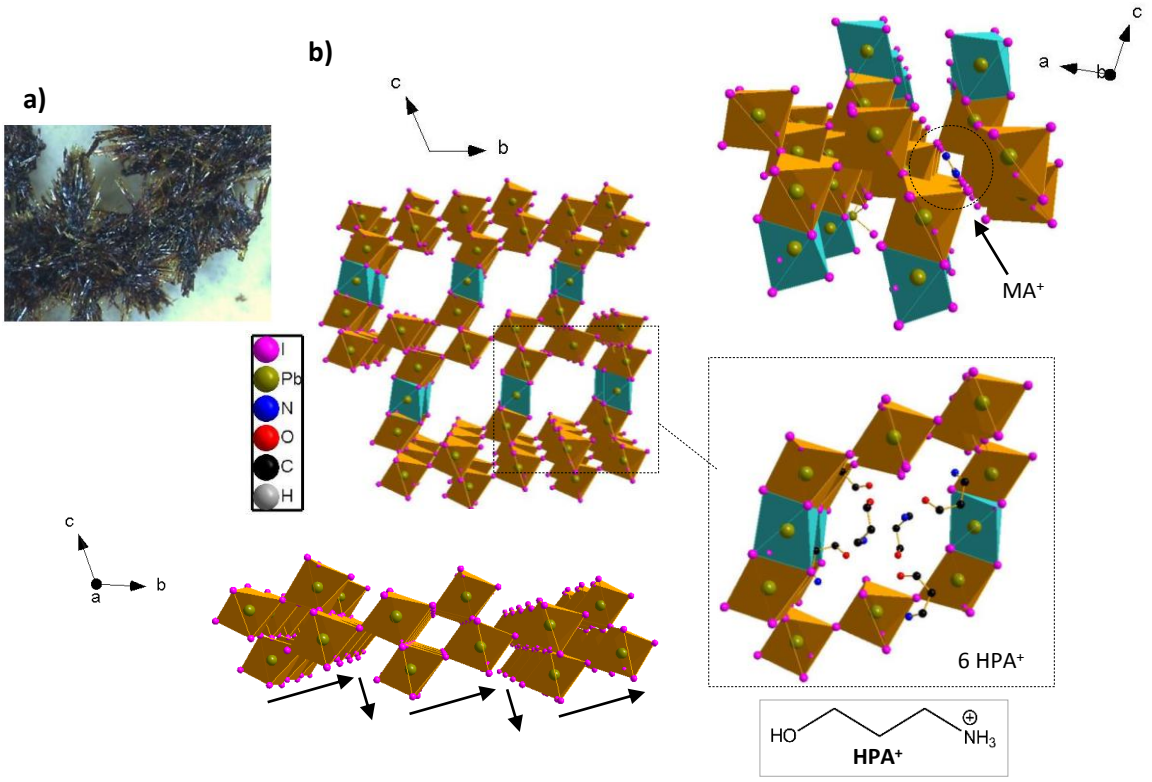


Figure 71. a) *Photographie des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.* ***b)*** *Projections de la structure cristalline de $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.*

D'autre part, les cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ ont été broyés, puis analysés par DRX sur poudres. Le diffractogramme résultant des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ a ensuite été comparé au diffractogramme théorique de $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$, issu de la structure résolue décrite précédemment. Les raies de diffraction des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ se superposent parfaitement aux raies théoriques (voir **Annexe 43**), indiquant ainsi que le composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ a été obtenu pur.

Par conséquent, la RMN ^1H en solution des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ a pu être réalisée. Le spectre RMN ^1H obtenu de $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ est visible en **Annexe 44**. Le composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ présente 6 signaux ^1H à 7,60, 7,50, 3,48, 2,85, 2,40, et 1,68 ppm. Les 2 signaux à 7,60 et 7,50 ppm sont associés aux groupements $-NH_3^+$ des cations HPA^+ et MA^+, les 3 signaux à 3,48, 2,85, et 1,68 ppm correspondent aux 3 groupements $-CH_2-$ du cation HPA^+, et le signal à 2,40 ppm est attribué au groupement $-CH_3$ de MA^+. Grace à l'intégration des signaux respectifs des cations HPA^+ et MA^+, le rapport moléculaire HPA^+/MA^+ a été estimé à 6/1, ce qui est en parfait accord avec la formulation $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ obtenue par résolution de structure.

De plus, l'analyse thermogravimétrie (ATG) des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ a été effectuée (**Annexe 45**), et elle confirme la formulation $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$, avec une perte de masse de 38,29% entre 20 et 405°C, correspondant à la perte de $(HPA)_6(MA)(I_7)$ et à la formation de PbI_2 (Pb_5I_{10}). L'ATG des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ révèle également une dégradation thermique qui débute autour de 170-180°C.

Par ailleurs, l'absorption dans le domaine de l'UV-visible du composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ a été évaluée (**Figure 72**). Il apparaît que $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$ possède une absorbance qui recouvre tout le domaine du visible (400-800 nm), avec un front d'absorption estimé à 800 nm, et donc une bande interdite optique de 1,55 eV. Ces résultats sont relativement surprenants pour un composé au réseau inorganique constitué de sous-réseaux Pérovskites 2D, lesquels imposent généralement une absorption plutôt comprise entre 400 et 600 nm, et une bande interdite optique supérieure à 1,7 eV.[123,124] Des analyses complémentaires seront donc nécessaires afin d'évaluer plus amplement les propriétés optoélectroniques du composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.

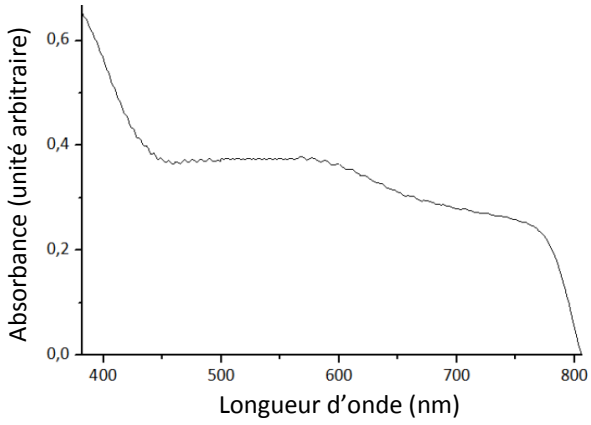


Figure 72. *Spectre d'absorption UV-visible des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.*

2.2) *d*-MAPI-D_x et *d*-α-FAPI-D_x: $(Dic)_{0,88x}(MA)_{1-0,76x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ et $(Dic)_{1,11x}(FA)_{1-1,22x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.

La substitution du cation HEA^+ par le cation étendu Dic^{2+} a conduit à la *d*-PH *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$, de formulation générale $(Dic)_{0,88x}(MA)_{1-0,76x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. En parallèle, la substitution simultanée de HEA^+ par Dic^{2+}, et de MA^+ par FA^+, a mené à la *d*-PH *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$, de formulation générale $(Dic)_{1,11x}(FA)_{1-1,22x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$. Des cristaux de *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ et *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ ont été obtenus par rétro-solubilité, à haute température (100-150 °C), avec pour solvant le γ-Butyrolactone (GBL). Les détails concernant la synthèse de ces cristaux *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ et *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ sont disponibles en **Annexe 46**. Les cristaux *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ et *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ ont été préparés en phases pures, ils possèdent une taille homogène, une coloration noire, et une forme tétraédrique (voir **Figure 73a**). Les analyses par DRX sur monocristal (et sur poudres) ont systématiquement révélé que les cristaux *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ et *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ adoptent des structures identiques à celles des références MAPI et α-FAPI,

comme le montre le diffractogramme des cristaux *d*-MAPI-**Dx** en **Annexe 47**. Toutefois, les mesures RMN ^{1}H en solution de ces cristaux *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ et *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ indiquent pourtant la présence des dications Dic^{2+}, comme le montre le spectre RMN ^{1}H des cristaux *d*-MAPI-**Dx** (**Figure 73b**). Pour cet exemple, les 4 signaux ^{1}H à 7,76, 5,77, 3,90, et 2,77-2,98 ppm sont attribués aux 4 groupements NH_3^+, OH, CH, et CH_2 (respectivement) du dication Dic^{2+} (voir aussi le spectre RMN ^{1}H du sel $DicI_2$, en **Annexe 48**). Quant aux 2 signaux à 7,50 et 2,40 ppm, ils sont associés aux groupements NH_3^+ et CH_3 de MA^+. L'intégration des signaux respectifs des cations Dic^{2+} et MA^+ indique un rapport moléculaire Dic^{2+}/MA^+ d'environ 0,03/1 pour ce spectre RMN.

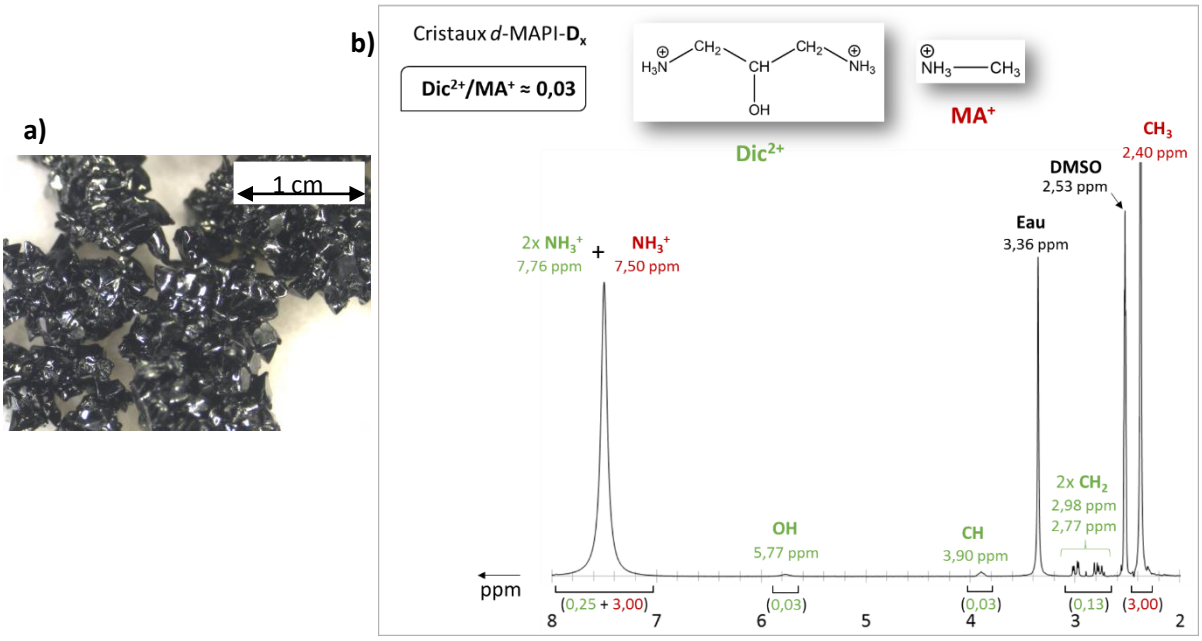


Figure 73. *Photographie **(a)** et spectre RMN ^{1}H en solution **(b)** des cristaux d-MAPI-$\mathbf{D_x}$.*

Le *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ et le *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ ont aussi été directement préparés sous forme de poudres, à température ambiante, par précipitation immédiate (solvant GBL, voir les détails de synthèse en **Annexe 46**). En variant les stœchiométries des précurseurs, 6 compositions distinctes ont été obtenues: $\mathbf{D_{0,05}}$ (pour *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$, x = 0,05), $\mathbf{D_{0,07}}$ (pour *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$, x = 0,07), $\mathbf{D_{0,08}}$ (pour *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$, x = 0,08), $\mathbf{D'_{0,02}}$ (pour *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$, x = 0,02), $\mathbf{D'_{0,04}}$ (pour *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$, x = 0,04), et $\mathbf{D'_{0,07}}$ (pour *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$, x = 0,07). Les poudres des composés références MAPI et α-FAPI ont également été préparées dans les mêmes conditions. Toutefois, α-FAPI a nécessité un recuit post-précipitation à 155°C durant 30 minutes, car, sans surprise, la poudre initialement précipitée était δ-FAPI. Il est intéressant de préciser que la présence des dications Dic^{2+} a permis d'obtenir directement la phase α à température ambiante (voir **Figure 74a**), et que toutes les poudres (MAPI, α-FAPI, $\mathbf{D_{0,05}}$, $\mathbf{D_{0,07}}$, $\mathbf{D_{0,08}}$, $\mathbf{D'_{0,02}}$, $\mathbf{D'_{0,04}}$, et $\mathbf{D'_{0,07}}$) présentent une coloration noire (voir **Annexe 51**). Chacune de

ces poudres a été analysée par DRX: les diffractogrammes de **$D_{0,05}$**, **$D_{0,07}$**, **$D_{0,08}$**, et MAPI sont représentés à la **Figure 74b**, et ceux des poudres **$D'_{0,02}$**, **$D'_{0,04}$**, **$D'_{0,07}$**, et α-FAPI à la **Figure 74c**. Sur ces figures, il apparait

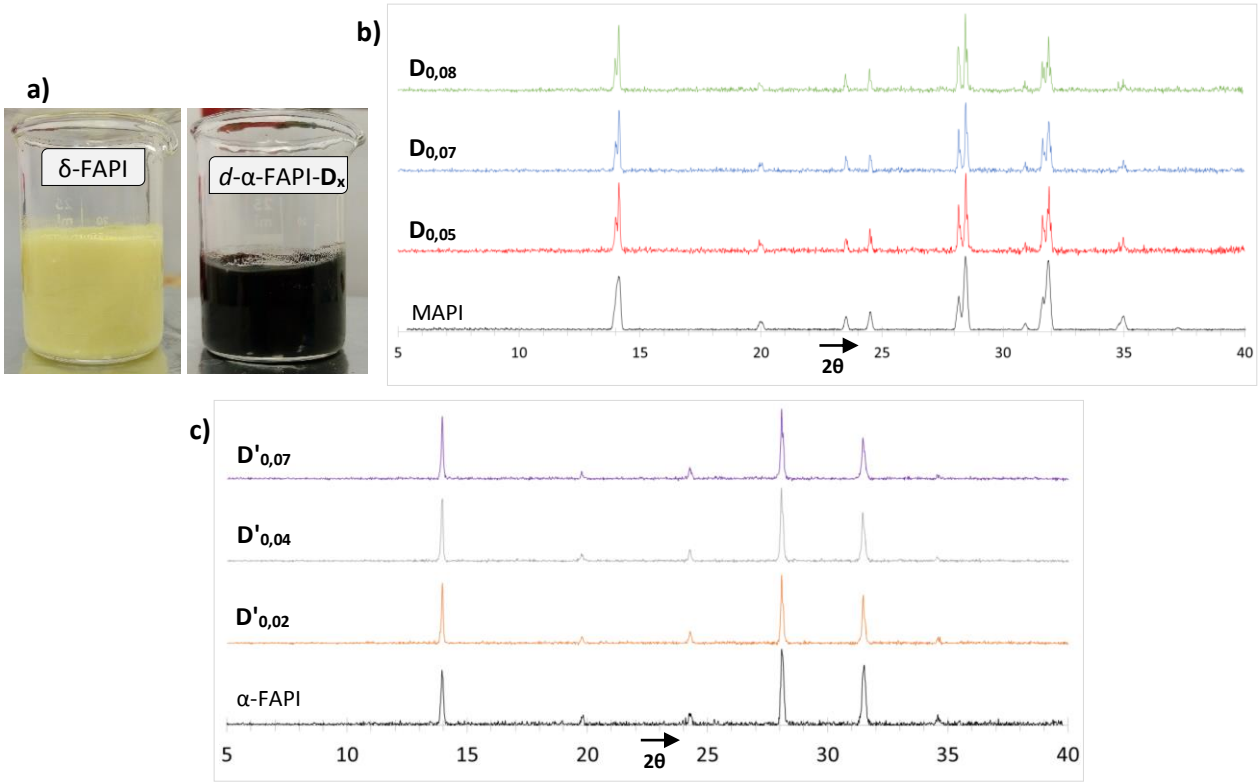


Figure 74. (a) *Photographies des poudres fraichement précipitées δ-FAPI et d-α-FAPI-**D_x**.* ***(b)*** *Diffractogrammes des poudres MAPI, **$D_{0,05}$**, **$D_{0,07}$**, et **$D_{0,08}$**.* ***(c)*** *Diffractogrammes des poudres α-FAPI, **$D'_{0,02}$**, **$D'_{0,04}$**, et **$D'_{0,07}$**.*

clairement que les diffractogrammes des poudres **$D_{0,05}$**, **$D_{0,07}$**, et **$D_{0,08}$** se superposent parfaitement avec celui du MAPI, et les diffractogrammes des poudres **$D'_{0,02}$**, **$D'_{0,04}$**, et **$D'_{0,07}$** avec celui du α-FAPI. Cela signifie, comme pour les cristaux, qu'aucun changement structural n'a été induit par rapport aux références MAPI et α-FAPI, malgré la présence des dications Dic^{2+}.

Les compositions des poudres (MAPI, **$D_{0,05}$**, **$D_{0,07}$**, **$D_{0,08}$**, α-FAPI, **$D'_{0,02}$**, **$D'_{0,04}$**, **$D'_{0,07}$**), ainsi que les formulations générales $(Dic)_{0,88x}(MA)_{1-0,76x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ et $(Dic)_{1,11x}(FA)_{1-1,22x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, ont été déterminées par des mesures d'EDX, de RMN ^1H en solution, et d'analyses élémentaires (Pb, I, O, N, C, H). Les mesures d'EDX (Romain Mallet, SCIAM) ont révélés les rapports atomiques I/Pb suivants:

	MAPI	**$D_{0,05}$**	**$D_{0,07}$**	**$D_{0,08}$**	α-FAPI	**$D'_{0,02}$**	**$D'_{0,04}$**	**$D'_{0,07}$**
I/Pb	≈ 3	3,11 ± 0,05	3,15 ± 0,05	3,17 ± 0,05	≈ 3	3,04 ± 0,05	3,09 ± 0,05	3,15 ± 0,05

Le rapport I/Pb semble augmenter progressivement lorsque la stoechiométrie du précurseur $DicI_2$ augmente également (les stœchiométries employées sont indiquées en **Annexe 46**). Ce comportement est typique du réseau inorganique déficient $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ des *d*-PHs à base des monocations HEA^+, FEA^+, et TEA^+. En supposant donc que le réseau inorganique, dans le cas du dication Dic^{2+}, est également $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, les valeurs de x (déduites des rapports I/Pb) sont les suivantes:

	MAPI	$\mathbf{D_{0,05}}$	$\mathbf{D_{0,07}}$	$\mathbf{D_{0,08}}$	α-FAPI	$\mathbf{D'_{0,02}}$	$\mathbf{D'_{0,04}}$	$\mathbf{D'_{0,07}}$
x	0	0,05	0,07	0,08	0	0,02	0,04	0,07

Les réseaux inorganiques $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ déduits sont donc: $[Pb_{0,95}I_{2,95}]$ (**$D_{0,05}$**), $[Pb_{0,93}I_{2,93}]$ (**$D_{0,07}$**), $[Pb_{0,92}I_{2,92}]$ (**$D_{0,08}$**), $[Pb_{0,98}I_{2,98}]$ (**$D'_{0,02}$**), $[Pb_{0,96}I_{2,96}]$ (**$D'_{0,04}$**), et $[Pb_{0,93}I_{2,93}]$ (**$D'_{0,07}$**). De plus, afin de neutraliser la charge négative de ces réseaux, les cations Dic^{2+} et MA^+ (ou Dic^{2+} et FA^+) doivent apporter une charge positive "1+x". Par conséquent, grâce aux rapports moléculaires Dic^{2+}/MA^+ et Dic^{2+}/FA^+ (**Figure 75**), obtenus par les mesures de RMN ^1H en solution (spectres RMN ^1H disponibles en **Annexe 52**), il a été possible d'établir les formulations complètes indiquées à la **Figure 75** ci-dessous.

	Rapport Dic^{2+}/MA^+	Rapport Dic^{2+}/FA^+	Formulation complète
MAPI	0		$(MA)_1[Pb_1I_3]$
$D_{0,05}$	0,04/1		$(Dic)_{0,04}(MA)_{0,97}[Pb_{0,95}I_{2,95}]$
$D_{0,07}$	0,06/1		$(Dic)_{0,06}(MA)_{0,95}[Pb_{0,93}I_{2,93}]$
$D_{0,08}$	0,07/1		$(Dic)_{0,07}(MA)_{0,94}[Pb_{0,92}I_{2,92}]$
α-FAPI		0	$(FA)_1[Pb_1I_3]$
$D'_{0,02}$		0,03/1	$(Dic)_{0,03}(FA)_{0,96}[Pb_{0,98}I_{2,98}]$
$D'_{0,04}$		0,05/1	$(Dic)_{0,05}(FA)_{0,94}[Pb_{0,96}I_{2,96}]$
$D'_{0,07}$		0,08/1	$(Dic)_{0,08}(FA)_{0,91}[Pb_{0,93}I_{2,93}]$

Figure 75. *Rapports moléculaires Dic^{2+}/MA^+ (et Dic^{2+}/FA^+) et formulations complètes des poudres MAPI, **$D_{0,05}$**, **$D_{0,07}$**, **$D_{0,08}$**, α-FAPI, **$D'_{0,02}$**, **$D'_{0,04}$**, et **$D'_{0,07}$**.*

À partir de ces formulations complètes, les courbes $Dic^{2+} = f(x)$, $MA^+ = f(x)$, et $FA^+ = f(x)$ ont été tracées, révélant ainsi une évolution linéaire de la quantité des cations Dic^{2+}, MA^+, et FA^+ en fonction de la valeur de x (voir **Figure 76**). Cette évolution a ensuite permis de proposer les formulations générales $(Dic)_{0,88x}(MA)_{1-0,76x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ pour le *d*-MAPI-**D_x**, et $(Dic)_{1,11x}(FA)_{1-1,22x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ pour le *d*-α-FAPI-**D_x**. Ces deux formulations générales ont ensuite été validées par les résultats des analyses élémentaires du Pb, I, O, N, C, et H (voir **Annexes 53 et 54**), confirmant par la même occasion que le réseau inorganique du *d*-MAPI-**D_x** et du *d*-α-FAPI-**D_x** est bien de type $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$.

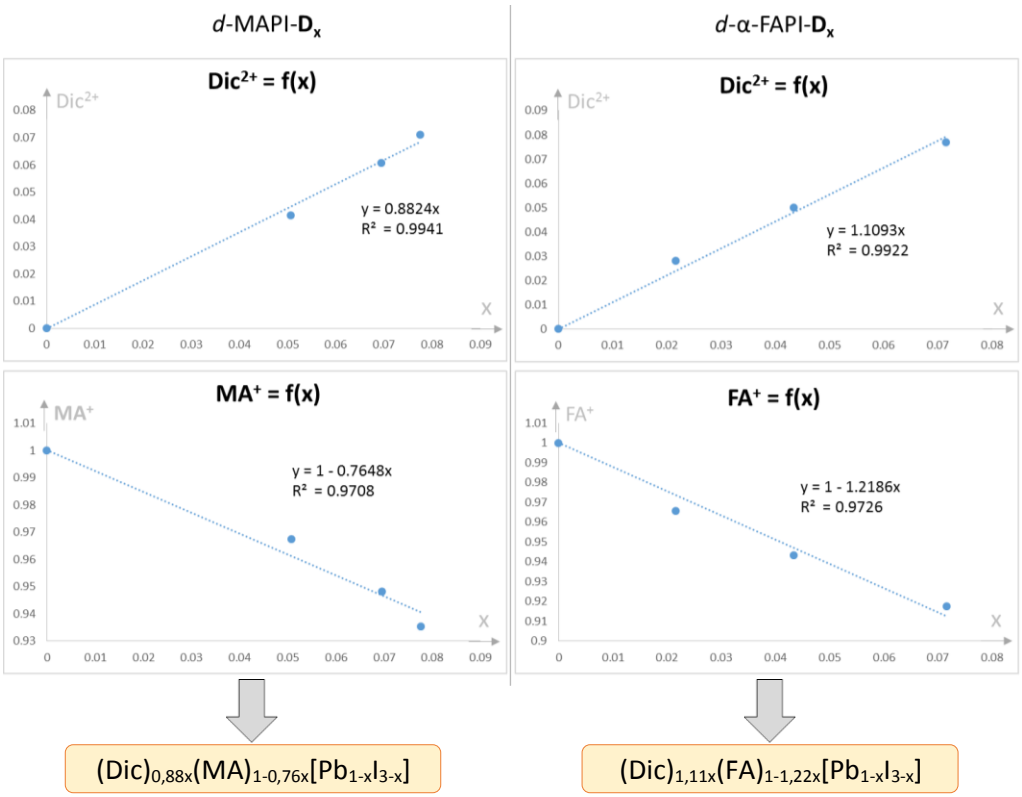


Figure 76. *Courbes Dic^{2+} = f(x), MA^+ = f(x), et FA^+ = f(x) obtenues à partir des formulations complètes des poudres MAPI, α-FAPI,* $\mathbf{D_{0,05}}$, $\mathbf{D_{0,07}}$, $\mathbf{D_{0,08}}$, $\mathbf{D'_{0,02}}$, $\mathbf{D'_{0,04}}$, *et* $\mathbf{D'_{0,07}}$.

Les mesures de RMN ^{13}C à l'état solide des poudres MAPI, $\mathbf{D_{0,07}}$, et $\mathbf{D_{0,08}}$ ont été réalisées (Jens Dittmer, IMM), et les spectres RMN ^{13}C correspondants sont représentés à la **Figure 77**. Comme attendu, le spectre du MAPI présente un seul signal ^{13}C, à 31 ppm, correspondant au groupement -$\underline{C}H_3$ de MA^+. En revanche, les spectres de $\mathbf{D_{0,07}}$ et $\mathbf{D_{0,08}}$ montrent 3 signaux ^{13}C: le signal à 31 ppm du MA^+, et deux autres signaux à 45 ppm et 65 ppm attribués aux groupements -$\underline{C}H_2$-NH_3^+ et -$\underline{C}$H-OH du dication Dic^{2+}. De plus, pour $\mathbf{D_{0,07}}$ et $\mathbf{D_{0,08}}$, il semblerait que le signal -$\underline{C}H_3$ de MA^+ se sépare en deux, avec l'apparition d'une composante à 29 ppm. Cette séparation en deux composantes du signal de MA^+ indique que les cations MA^+ occupent probablement deux sites aux environnements différents. Cette observation est en accord avec l'existence d'un réseau déficient $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ pour $\mathbf{D_{0,07}}$ et $\mathbf{D_{0,08}}$, car le réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ offre certainement plus d'un site d'occupation possible pour les cations MA^+ contrairement au réseau $[PbI_3]$. Quant aux mesures RMN ^{13}C à l'état solide de $DicI_2$ et des poudres α-FAPI, $\mathbf{D_{0,05}}$, $\mathbf{D'_{0,02}}$, $\mathbf{D'_{0,04}}$, $\mathbf{D'_{0,07}}$, elles seront prochainement réalisées.

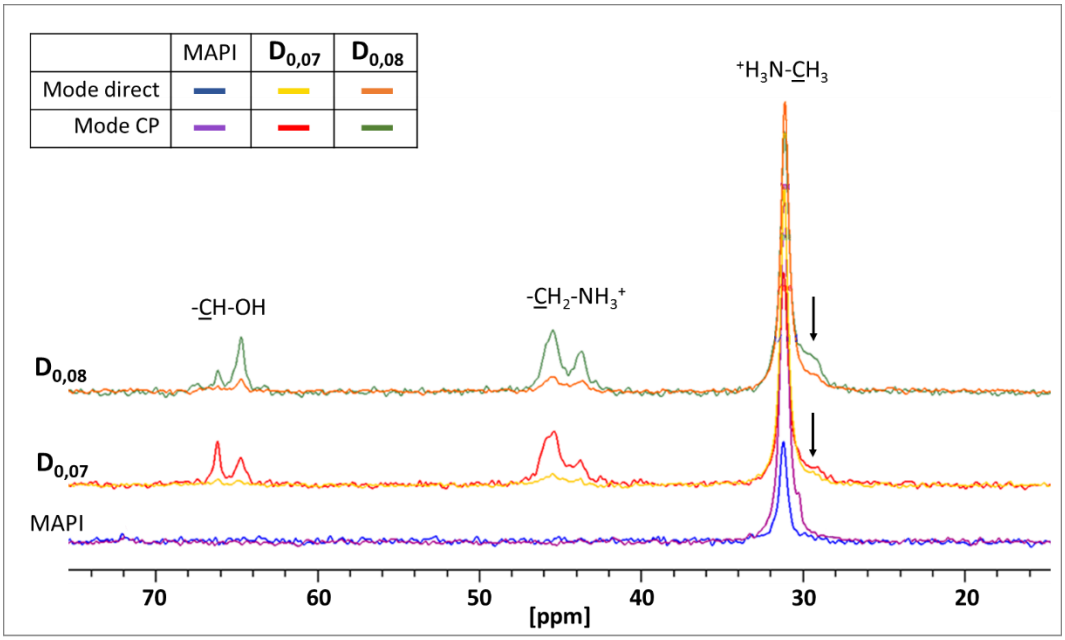


Figure 77. *Spectres RMN ^{13}C à l'état solide, des poudres MAPI, **$D_{0,05}$**, **$D_{0,07}$**, et **$D_{0,08}$**, réalisés en mode "excitation directe" (direct) et en mode "Polarisation croisée" (CP).*

Le *d*-MAPI-**D_x** et le *d*-α-FAPI-**D_x** ont également été préparés sous la forme de films minces (les détails de préparation sont disponibles en **Annexe 46**). En variant les proportions stœchiométriques des précurseurs, quatre compositions distinctes ont pu être obtenues: **$D_{0,06}$** (*d*-MAPI-**D_x**, x = 0,06), **$D_{0,08}$** (*d*-MAPI-**D_x**, x = 0,08), **$D'_{0,05}$** (*d*-α-FAPI-**D_x**, x = 0,05), et **$D'_{0,07}$** (*d*-α-FAPI-**D_x**, x = 0,07). Les valeurs de x de ces films ont été déduites des valeurs des rapports I/Pb déterminées par EDX. Les films minces des références MAPI et α-FAPI ont aussi été préparés, selon le même protocole et les mêmes conditions, à l'exception du α-FAPI qui a nécessité un recuit de 155 °C. La photographie des films MAPI, **$D_{0,06}$**, **$D_{0,08}$**, α-FAPI, **$D'_{0,05}$**, et **$D'_{0,07}$** est visible à la **Figure 78a**. Ces 6 films ont été analysés par DRX, et leurs diffractogrammes respectifs sont représentés aux **Annexes 55** et **56**. Les diffractogrammes des **$D_{0,06}$** et **$D_{0,08}$** se superposent parfaitement à celui du film MAPI, aucun décalage des raies n'est observé (**Annexe 55**). Néanmoins, **$D_{0,06}$** et **$D_{0,08}$**, par rapport au MAPI, présentent une raie de diffraction à 28,5° (2θ) bien plus intense, une raie à 32,0° (2θ) d'intensité diminuée, et de manière générale, **$D_{0,06}$** et **$D_{0,08}$** montrent des raies plus larges que celles du MAPI. Quant aux diffractogrammes des films **$D'_{0,05}$** et **$D'_{0,07}$**, hormis l'absence de la raie à 12,8° (2θ) correspondant à PbI_2 et une intensité des raies accrue, ils coïncident parfaitement avec celui du α-FAPI, il n'y a aucun décalage des raies (**Annexe 56**).

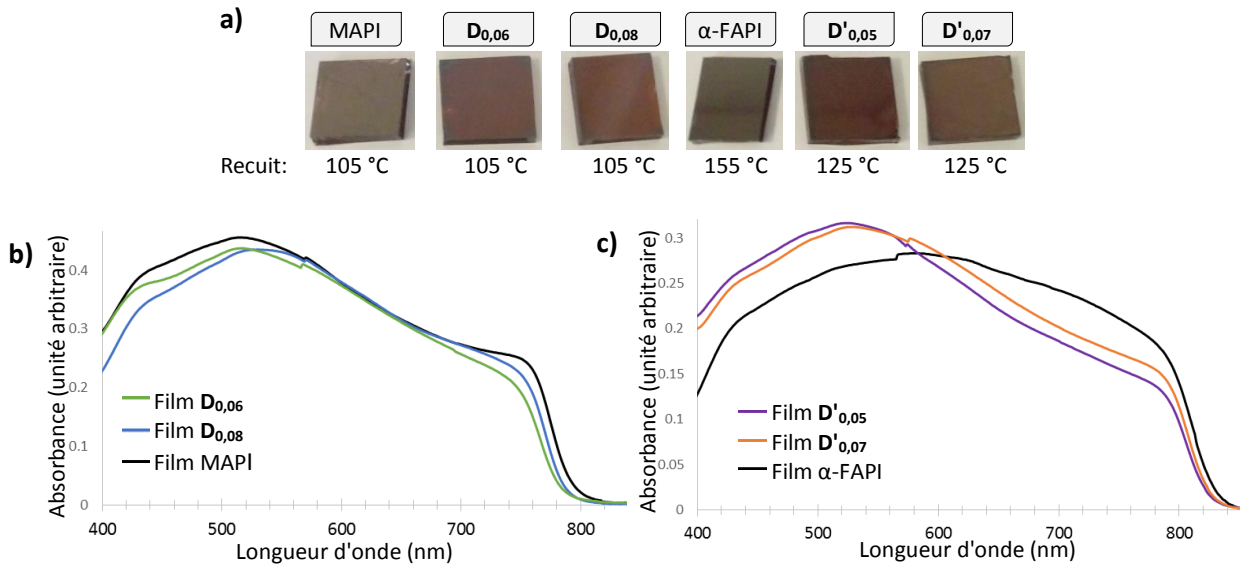


Figure 78. a) *Photographie des films MAPI, **$D_{0,06}$**, **$D_{0,08}$**, α-FAPI, **$D'_{0,05}$**, et **$D'_{0,07}$**. **b)** Spectres d'absorbance UV-visible des films MAPI, **$D_{0,06}$**, et **$D_{0,08}$**. **c)** Spectres d'absorbance UV-visible des films α-FAPI, **$D'_{0,05}$**, et **$D'_{0,07}$**.*

L'absorption dans le domaine de l'UV-visible des films MAPI, **$D_{0,06}$**, et **$D_{0,08}$** (**Figure 78b**), ainsi que α-FAPI, **$D'_{0,05}$**, et **$D'_{0,07}$** (**Figure 78c**) a été évaluée (à température ambiante). Les films **$D_{0,06}$**, et **$D_{0,08}$** montrent des absorbances quasi-identiques à celle du MAPI, avec une légère diminution entre 650 et 800 nm et un déplacement hypsochrome du front d'absorption quand x augmente. Les films **$D'_{0,05}$**, et **$D'_{0,07}$** présentent également des absorbances quasi-similaires à celle du α-FAPI, avec une réduction entre 600 et 850 nm et un décalage hypsochrome du front d'absorption quand x augmente. Ces observations confirment l'incorporation des dications Dic^{2+} au sein du réseau Pérovskite, et par conséquent la déficience en Plomb et Iode du réseau inorganique [$Pb_{1-x}I_{3-x}$]. À partir de ces spectres d'absorption, les courbes Tauc plot des films MAPI, **$D_{0,06}$**, **$D_{0,08}$**, α-FAPI, **$D'_{0,05}$**, et **$D'_{0,07}$** ont été tracées (voir **Annexe 57**), conduisant ainsi aux valeurs des bandes interdites optiques suivantes: 1,56 eV (MAPI), 1,57 eV (**$D_{0,06}$**), 1,58 eV (**$D_{0,08}$**), 1,49 eV (α-FAPI), 1,50 eV (**$D'_{0,05}$**), et 1,52 eV (**$D'_{0,07}$**).

Une étude de stabilité relative, à l'air libre, des films MAPI, **$D_{0,06}$**, et **$D_{0,08}$** a été effectuée (19-20 °C, taux d'humidité 45-70 %, lumière du soleil). Ces films ont été photographiés (**Figure 79a**) et analysés par DRX (**Figure 79b**) après 1, 25, 54, 78, 102, 146, 176, 200, et 248 heures de vieillissement. Dès 25 heures, le MAPI présente une raie à 12,8° (2θ) typique de PbI_2, révélant ainsi un début de dégradation. Après 78 heures, le MAPI est quasi-totalement détérioré en PbI_2. Les films **$D_{0,06}$** et **$D_{0,08}$** sont plus stables que le MAPI, avec un début de dégradation amorcé après 78 heures pour **$D_{0,06}$**, et après 146 heures pour **$D_{0,08}$**. Comme pour le

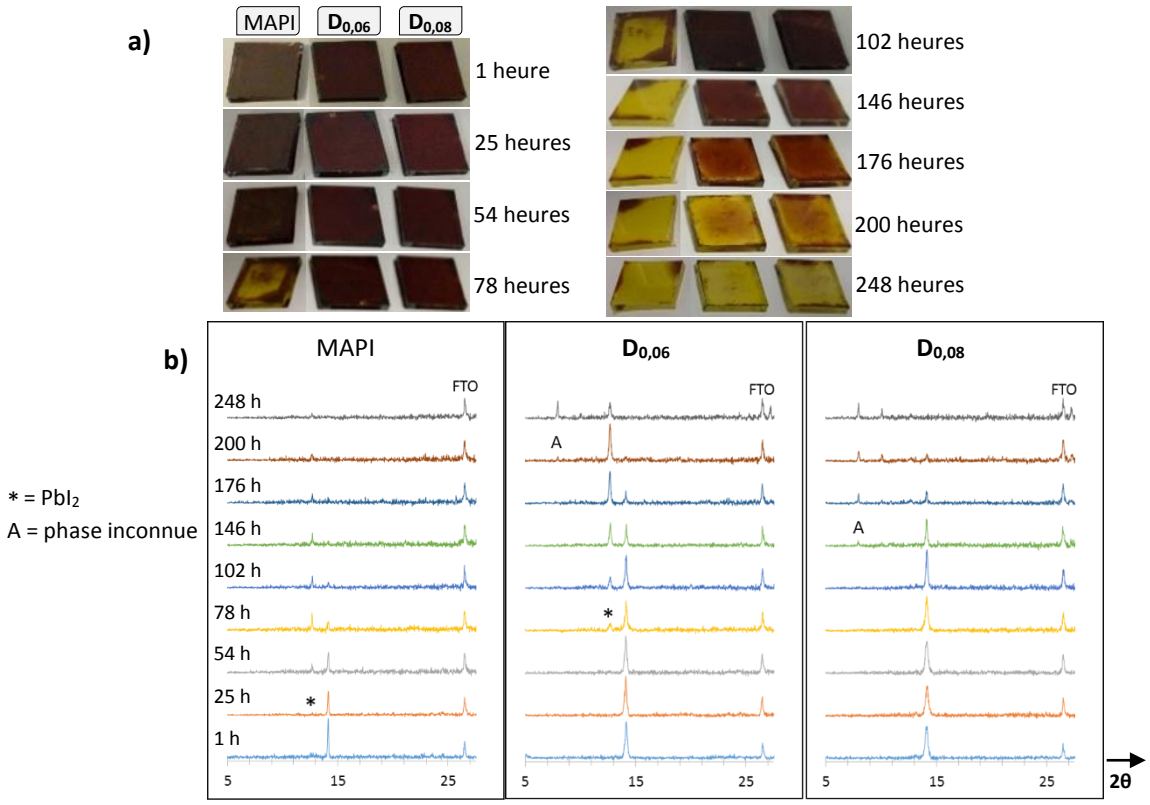


Figure 79. *Photographies* ***(a)*** *et diffractogrammes* ***(b)*** *des films MAPI,* $\mathbf{D_{0,06}}$*, et* $\mathbf{D_{0,08}}$ *après 1, 25, 54, 78, 102, 146, 176, 200, et 248 heures de vieillissement.*

MAPI, $\mathbf{D_{0,06}}$ se dégrade en PbI_2, mais également en une phase inconnue "A" après 200 heures (raie à 7,95°, en 2θ), pendant que $\mathbf{D_{0,08}}$ se détériore directement et entièrement en la phase inconnue "A".

Une étude de stabilité à l'air libre des films α-FAPI, $\mathbf{D'_{0,05}}$, et $\mathbf{D'_{0,07}}$ a également été réalisée, dans des conditions différentes (20-21 °C, taux d'humidité 65-80 %). Cette étude est disponible à la **partie 4** de ce chapitre.

3] Bromoplombates et Iodostannate.

Jusqu'à présent, seules les *d*-PHs Iodoplombates ont été présentées. Ces *d*-PHs Iodoplombates ont concerné les substitutions effectuées des deux partenaires organiques HEA^+ et MA^+ par d'autres cations organiques. Dans cette 3ème partie seront évoquées les substitutions réalisées des deux partenaires inorganiques Pb^{2+} (par Sn^{2+}) et I^- (par Br^-).

3.1) Les *d*-PHs Bromoplombates.

Maroua Ben Haj Salah (équipe Nicolas Mercier, Angers) a réalisé, et caractérisé, les matériaux issus de la substitution de l'I^- par Br^-, ce qui a abouti à la *d*-PH Bromoplombate $(HEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, homologue au Brome du *d*-MAPI. Par la suite, Maroua Ben Haj Salah a également obtenu et étudié les *d*-PHs Bromoplombates $(HEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, $(HEA,Cs)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, $(HEA,Gua)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, $(HEA,Ac)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, et $(HEA,TA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ via la substitution simultanée de MA^+ par FA^+, Cs^+, Gua^+ (Guanidinium, $C(NH_2)_3^+$), Ac^+ (Acétamidinium, $H_3C\text{-}C(NH_2)_2^+$), et TA^+ (Thiocarbamide mono-protonée, $HS\text{-}C(NH_2)_2^+$), ainsi que la *d*-PH $(TEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ en substituant HEA^+ par TEA^+. Seules les structures cristallographiques de ces *d*-PHs Bromoplombates, résolues par Maroua Ben Haj Salah, seront présentées ici. Tous les cristaux de ces *d*-PHs Bromoplombates ont été obtenus à température ambiante par diffusion lente liquide/gaz, et ils présentent tous l'aspect d'aiguilles oranges/jaunes (voir **Annexe 58**).

La *d*-PH $(HEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$, cristallise dans la maille tétragonale a = b = 13,6592 Å, c = 5,9408 Å, α = β = γ = 90°, V = 1108,4 $Å^3$, laquelle est relativement similaire à celle du *d*-MAPI (Rappel: a = b = 14,312 Å, c = 6,366 Å, α = β = γ = 90°, V = 1303,9 $Å^3$). La structure du *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$ a été résolue dans le groupe d'espace P-4 (n°81, reliabilité 8,66%), révélant un réseau inorganique $[Pb_4Br_{14}]$ et 4 cations HEA^+ par maille (voir **Figure 80**). Cette structure est identique à celle du *d*-MAPI, avec un réseau inorganique

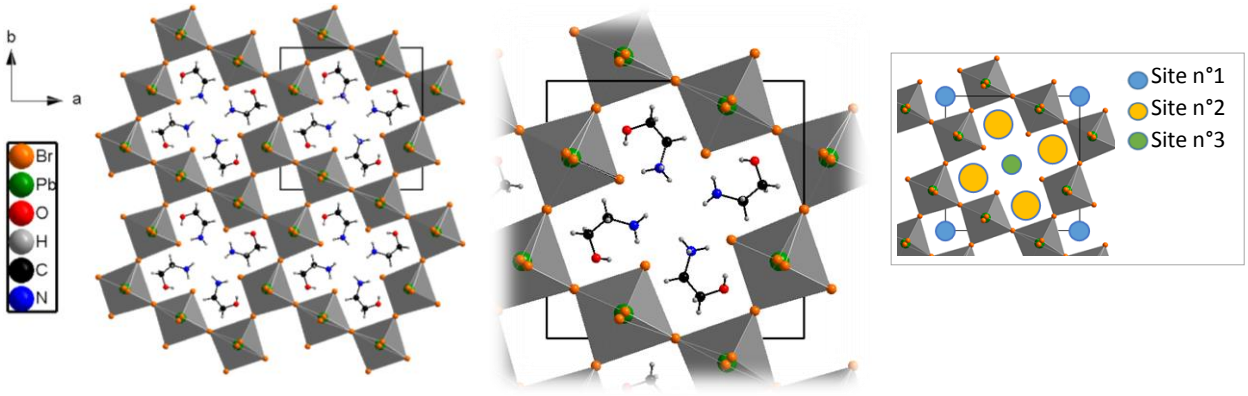


Figure 80. *Projections selon l'axe c de la structure du d-$MAPbBr_3$-**Hx** (pour x = 0,20).*

Pérovskite 3D $[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, déficient en Pb^{2+} et en Br^- aux coordonnées (1/2; 1/2; 1/2) et (1/2; 1/2; 0), et qui présente donc des cavités unidirectionnelles (1/2; 1/2; z). À noter que pour le *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$, l'origine de la maille se situe au centre du site "cubique" (site n°1) du petit cation MA^+, lequel (MA^+) n'a pas pu être défini. Pour ce cristal *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$, les cavités (1/2; 1/2; z) ne contiennent pas de Pb^{2+} et de Br^-. Ce réseau déficient $[Pb_4Br_{14}]$ peut donc s'écrire $[Pb_{0,80}I_{2,80}]$, avec x = 0,20, la valeur maximale de x. De plus, contrairement aux cristaux *d*-MAPI étudiés, la résolution de la structure de ce cristal *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$ a permis de définir les cations HEA^+ au sein du réseau $[Pb_{0,80}Br_{2,80}]$. Les 4 cations HEA^+ localisés au sein de la structure occupent les 4 sites n°2, où finalement leurs fonctions $-NH_3^+$ semblent dirigées vers le centre de la cavité du réseau inorganique. Cependant il est important de préciser que ces résultats sont provisoires, et que cette configuration est très discutable. En effet, il est tout à fait envisageable que ce soient les fonctions -OH des cations HEA^+ qui pointent vers le centre de la cavité. Du point de vue composition, ce cristal *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$ présente donc 4 HEA^+ qui occupent à eux seuls les 4 sites n°2, et le site n°1 est probablement occupé par 1 cation MA^+. Ces résultats conduisent à l'unité formulaire par maille $(HEA)_4(MA)_1[Pb_4Br_{14}]$, laquelle est incomplète car le réseau $[Pb_4Br_{14}]$ possède une charge négative -6, il manque donc une charge positive du côté des cations organiques. Cette charge +1 manquante correspond donc à l'occupation du site n°3 par $(HEA,MA)^{+1}$. La composition de ce cristal *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$ est donc comprise entre $(HEA)_4(MA)_2[Pb_4Br_{14}]$ et $(HEA)_5(MA)_1[Pb_4Br_{14}]$, soit $(HEA)_{0,8}(MA)_{0,4}[Pb_{0,80}Br_{2,80}]$ et $(HEA)_1(MA)_{0,2}[Pb_{0,80}Br_{2,80}]$.

La *d*-PH $(HEA,FA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$, *d*-$FAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$, cristallise dans la maille tétragonale a = b = 13,7863 Å, c = 5,9771 Å, α = β = γ = 90°, V = 1136,0 $Å^3$. Sa structure a été résolue dans le groupe d'espace P-4 (n°81, reliabilité 5,58 %), révélant ainsi un réseau inorganique $[Pb_4Br_{14}]$, autrement dit un réseau déficient $[Pb_{0,80}I_{2,80}]$ avec x = 0,20. Comme pour le cristal étudié *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$, la structure résolue de ce cristal *d*-$FAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$ a permis de définir les cations HEA^+ (projection de la structure du cristal *d*-$FAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$ en **Annexe 59**), et ces cations HEA^+ occupent également les 4 sites n°2. Toutefois, pour *d*-$FAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$, ce sont les fonctions -OH, et non $-NH_3^+$, des 4 cations HEA^+ qui sont dirigées vers le centre de la cavité. De manière intéressante, un cation FA^+ a pu être positionné, et il occupe le centre de la cavité, c'est-à-dire le site n°3. En revanche, le FA^+ qui occupe le site n°1 n'a pas pu être défini. Le cristal *d*-$FAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$ possède donc la composition $(HEA)_4(FA)_2[Pb_4Br_{14}]$, soit $(HEA)_{0,8}(FA)_{0,4}[Pb_{0,80}Br_{2,80}]$.

Dans la continuité du *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$ et du *d*-$FAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$, les *d*-PHs Bromoplombates $(HEA,Cs)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ (*d*-$CsPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$), $(HEA,Gua)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ (*d*-$GuaPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$), $(HEA,Ac)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ (*d*-$AcPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$), et

$(HEA,TA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ (*d*-TAPbBr$_3$-**H$_x$**) présentent toutes des mailles et des structures résolues identiques à celles de *d*-MAPbBr$_3$-**H$_x$** et de *d*-FAPbBr$_3$-**H$_x$** (voir **Annexes 60 à 63**).

La *d*-PH $(TEA,MA)_{1+x}[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ (*d*-MAPbBr$_3$-**T$_x$**) termine cette série des *d*-PHs Bromoplombates, avec une maille tétragonale a = b = 13,7442 Å, c = 5,963 Å, α = β = γ = 90°, V = 1126,4 Å^3, et une structure résolue dans le groupe d'espace P-4 (n°81, reliabilité 9,41 %, voir **Annexe 64**). Le cristal étudié de *d*-MAPbBr$_3$-**T$_x$** présente le réseau inorganique déficient $[Pb_{1-x}Bbr_{3-x}]$, avec x = 0,20 (soit $[Pb_{0,80}Br_{2,80}]$, ou $[Pb_4Br_{14}]$), et les positions des cations organiques TEA^+ et MA^+ n'ont pas pu être définies. Néanmoins, il est très probable que les cations TEA^+ occupent les sites n°2, et le cation MA^+ le site n°1. Alors que les *d*-PHs Iodoplombates *d*-MAPI-**T$_x$** et *d*-α-FAPI-**T$_x$** n'ont pas montré de changements structuraux majeurs lors de l'incorporation des cations TEA^+, le *d*-MAPbBr$_3$-**T$_x$**, lui, adopte bel et bien la sur-structure tétragonale (≈ 14/14/6) typique du réseau $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ (ou $[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ dans ce cas). Pourtant, dans la structure Bromoplombate $[Pb_{1-x}Br_{3-x}]$ (V_{maille} = 1126,4 Å^3), le cation TEA^+ a moins d'espace pour s'installer dans les sites n°2 que dans la structure Iodoplombate $[Pb_{1-x}I_{3-x}]$ (V_{maille} = 1303,9 Å^3). Ceci montre que le cation TEA^+ peut aisément s'incorporer au sein de ces deux réseaux Halogénoplombates. Il est donc très probable que l'incorporation des cations TEA^+ (et donc l'élimination d'unités PbI^+), au sein des réseaux Iodoplombate du *d*-MAPI-**T$_x$** et du *d*-α-FAPI-**T$_x$**, soit intervenue de manière relativement désordonnée.

3.2) *d*-FASnI$_3$: $(HEA,FA)_{1+x}[Sn_{1-x}I_{3-x}]$.

Le groupe d'Eric Wei-Guang Diau (université Chiao Tung, Taiwan) a réalisé la substitution simultanée du Pb^{2+} par Sn^{2+} et de MA^+ par FA^+, obtenant ainsi la *d*-PH Iodostannate $(HEA,FA)_{1+x}[Sn_{1-x}I_{3-x}]$ (*d*-FASnI$_3$-**H$_x$**).[274] Ce groupe a synthétisé le *d*-FASnI$_3$-**H$_x$** sous forme de cristaux, de poudres, et de films minces, à partir des précurseurs HEAI, FAI, et SnI_2. Comme pour le *d*-MAPI, le *d*-FASnI$_3$-**H$_x$** est une solution solide, de formulation $(HEA)_x(FA)_{1-x}[Sn_{0,67}I_{2,33}]$, avec 0,60 ≤ x < 1. Il est important de préciser que cette formulation, proposée par le groupe de Diau, a été établie à partir des proportions stœchiométriques des précurseurs, et est incompatible avec la structure proposée par ce groupe. En effet, le réseau $[Sn_{0,67}I_{2,33}]$, lequel peut être écris $[Sn_{3,35}I_{11,65}]$, est indépendant de x, et il indique que 1,65 Sn^{2+} et 3,35 I^- auraient été substitués par rapport au réseau initial $[Sn_5I_{15}]$, soit 1,65 octaèdre SnI_6 sur 5 au lieu de 1 sur 5 comme indiqué à la **Figure 81a** (en bleu foncé) provenant de la publication du groupe de Diau.

Ce groupe montre que le *d*-FASnI$_3$-**H$_x$** cristallise dans la maille tétragonale a = b = 14,620 Å, c = 6,392 Å, α = β = γ = 90°, V = 1366,3 Å^3. La structure de *d*-FASnI$_3$-**H$_x$** a été résolue dans le groupe d'espace P4/m, révélant ainsi le réseau inorganique déficient $[Sn_{1-x}I_{3-x}]$ typique des *d*-PHs (**Figure 81a**). L'évolution des paramètres de la maille tétragonale des poudres *d*-FASnI$_3$-**H$_x$** avec x = 0,60 et x = 0,80 a aussi été étudiée

par DRX (affinement des profils). La poudre avec x = 0,60 présente les paramètres a = b = 14,559 Å et c = 6,3765 Å, et la poudre avec x = 0,80 les paramètres a = b = 14,637 Å et c = 6,381 Å. Ces résultats traduisent un décalage vers les plus bas angles des raies de diffraction lorsque x augmente, ce qui indique le caractère solution solide du *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$. Les diffractogrammes des films *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (x = 0,60 et x = 0,80, soit HEAI = 60 % et HEAI = 80%) ont été réalisés (**voir Figure 81b**), et ils montrent clairement ce décalage vers les plus bas angles des raies de diffraction par rapport au film référence $FASnI_3$ (HEAI = 0%), ainsi que trois raies supplémentaires à 6,0°, 8,5°, et 12,1° (2θ) associées aux raies (010), (110), et (020) de la maille tétragonale (≈ 14/14/6) du *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$. L'absorption et l'émission UV-visible de ces films ont été évaluées (**Figure 81c**), et révèlent une baisse d'absorbance entre 500 et 900 nm, ainsi qu'un déplacement

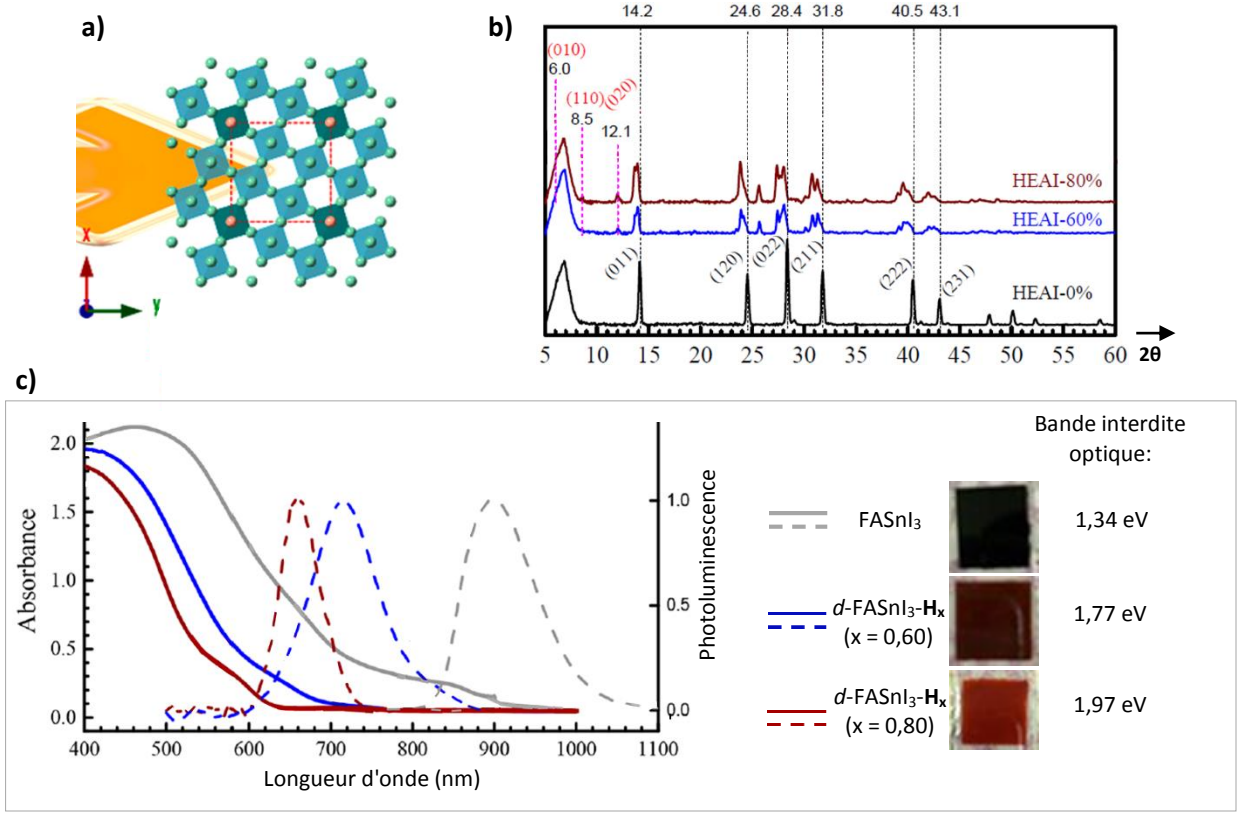


Figure 81. a) *Représentation selon l'axe c de la structure du d-*$FASnI_3$*-*$\mathbf{H_x}$*.*

b) *Diffractogrammes des films* $FASnI_3$ *(HEAI-60%) et d-*$FASnI_3$*-*$\mathbf{H_x}$ *(HEAI-60% et HEAI-80%).*

c) *Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) UV-visible des films* $FASnI_3$ *et d-*$FASnI_3$*-*$\mathbf{H_x}$*. Les figures* ***81a***, ***81b***, *et* ***81c*** *proviennent de la référence*[274].

---

274) Cheng-Min Tsai, Yu-Pei Lin, Murali Krishna Pola, Sudhakar Narra, Efat Jokar, Yaw-Wen Yang, and Eric Wei-Guang Diau. "Control of Crystal Structures and Optical Properties with Hybrid Formamidinium and 2-Hydroxyethylammonium Cations for Mesoscopic Carbon-Electrode Tin-Based Perovskite Solar Cells". *ACS Energy Lett* (2018), 3, 9, 2077-2085.

hypsochrome du front d'absorption (et du maximum de photoluminescence) des films *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ par rapport au film $FASnI_3$. En conséquence, la bande interdite augmente proportionnellement avec la quantité de HEA^+ incorporée: 1,34 eV pour $FASnI_3$, et 1,77 eV pour *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (HEAI-60%), et 1,97 eV pour *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (HEAI-80%).

bande interdite optique De plus, des mesures d'UPS (spectrométrie photoélectronique UV) ont permis d'estimer les valeurs énergétiques des bandes de valence (E_{VB}), de conduction (E_{CB}), et des bandes interdites électroniques du $FASnI_3$, du *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (HEAI-60%), et du *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (HEAI-80%):

	$FASnI_3$	*d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (HEAI-60%)	*d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (HEAI-80%)
E_{CB} (eV)	-3,57	-3,63	-3,48
E_{VB} (eV)	-4,91	-5,40	-5,45
Bande interdite électronique (eV)	1,34	1,77	1,97

Il semblerait que pour *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$, la bande de valence diminue lorsque x augmente, alors que la bande de conduction varie très peu. D'autre part, pour ces trois films, les valeurs des bandes interdites électroniques sont identiques à celles des bandes interdites optiques, ce qui indique que la bande interdite possède un caractère direct pour $FASnI_3$, ainsi que pour *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (quelque soit x).

Dans cette étude, le groupe de Diau a également réalisé des PSCs à base de $FASnI_3$ et *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (HEAI-60%). Les PSCs à base de $FASnI_3$ ont atteint un rendement de 0,9%, alors que les PSCs à base de *d*-$FASnI_3$-$\mathbf{H_x}$ (HEAI-60%) ont démontré une PCE de 2,1 %.

4] Récapitulatif et stabilité des *d*-PHs.

La famille des *d*-PHs comprend actuellement 16 composés distincts, ainsi que la quasi-*d*-PH $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$. La **Figure 82** ci-dessous permet de visualiser en un coup d'œil, et dans sa totalité, cette famille des *d*-PHs.

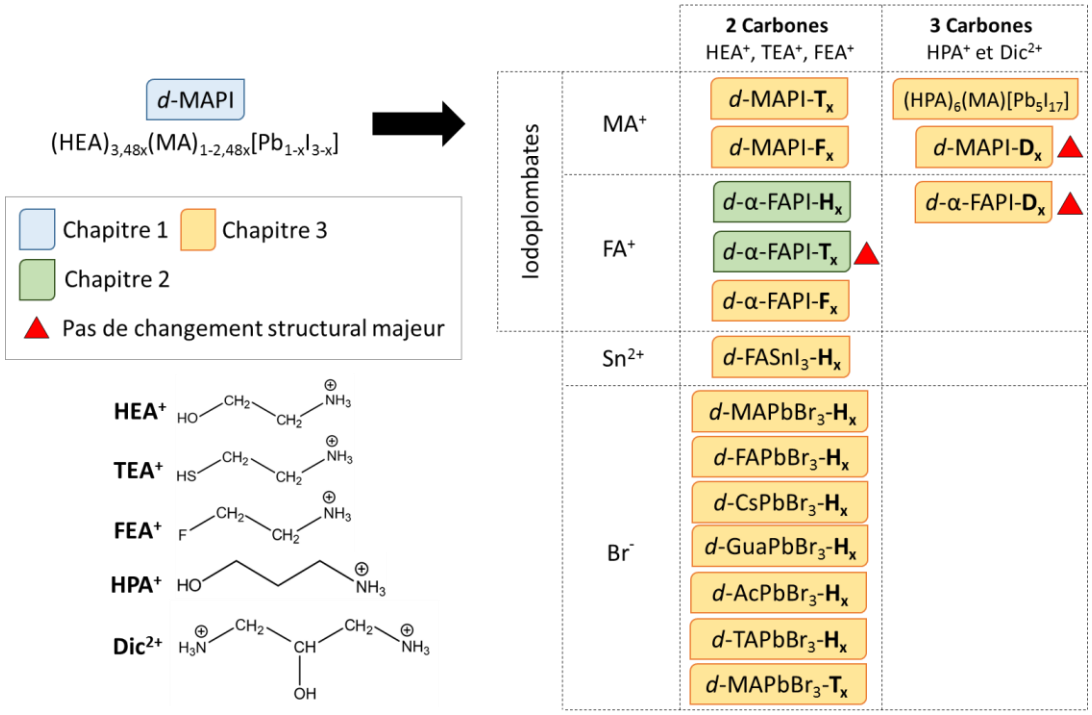


Figure 82. *Schéma récapitulatif de la diversité de la famille d-PHs actuelle.*

La plupart de ces *d*-PHs sont à base des cations organiques à 2 carbones $X\text{-}(CH_2)_2NH_3^+$ (X = HO, HS, et F; soit HEA^+, TEA^+, et FEA^+), et seulement 2 *d*-PHs ont été obtenues avec le cation organique étendu à 3 carbones Dic^{2+}. Ces *d*-PHs se partagent également entre les Iodoplombates (à base de MA^+ ou de FA^+), les Bromoplombates, et l'unique Iodostannate.

Cette thèse est focalisée sur les *d*-PHs Iodoplombates, et en particulier sur les *d*-PHs Iodoplombates à base de FA^+, lesquelles promettent une plus grande stabilité et de meilleures performances en PSCs que leurs homologues à base de MA^+. C'est pourquoi une étude de stabilité relative, à l'air libre, en conditions ambiantes (20-21 °C, taux d'humidité 65-80 %), des films α-FAPI et $\alpha\text{-}Cs_{0,15}FA_{0,85}[PbI_3]$ (abrégé CsFA), ainsi que des 4 *d*-PHs à base de FA^+ *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$, *d*-α-FAPI-$\mathbf{F_x}$, et *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$, a été réalisée. Ces films ont été réalisés en même temps, dans les mêmes conditions, avec un recuit de 30 minutes à 125 °C pour tous (excepté α-FAPI, 155 °C), et ont été photographiés (**Figure 83**) et analysés par DRX (**Figure 84**) après 1, 20, 46, 72, 105, 135, 180, 228, et 276 heures de vieillissement.

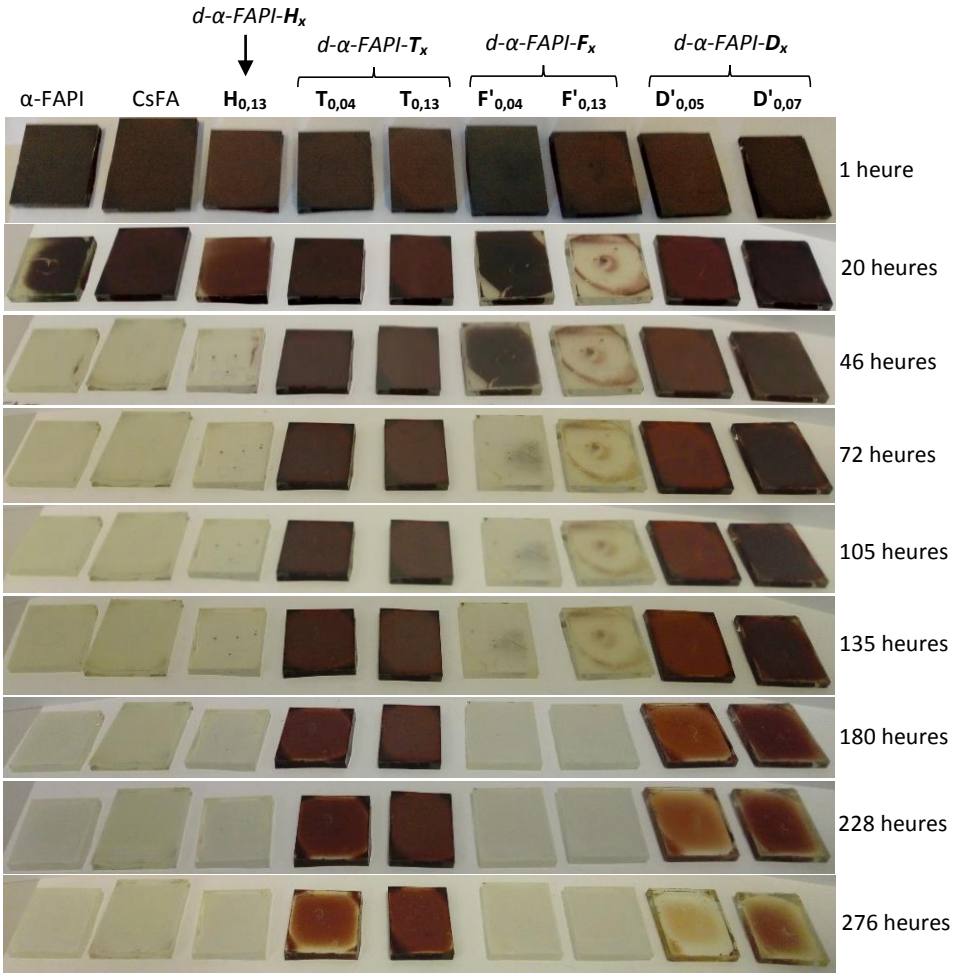
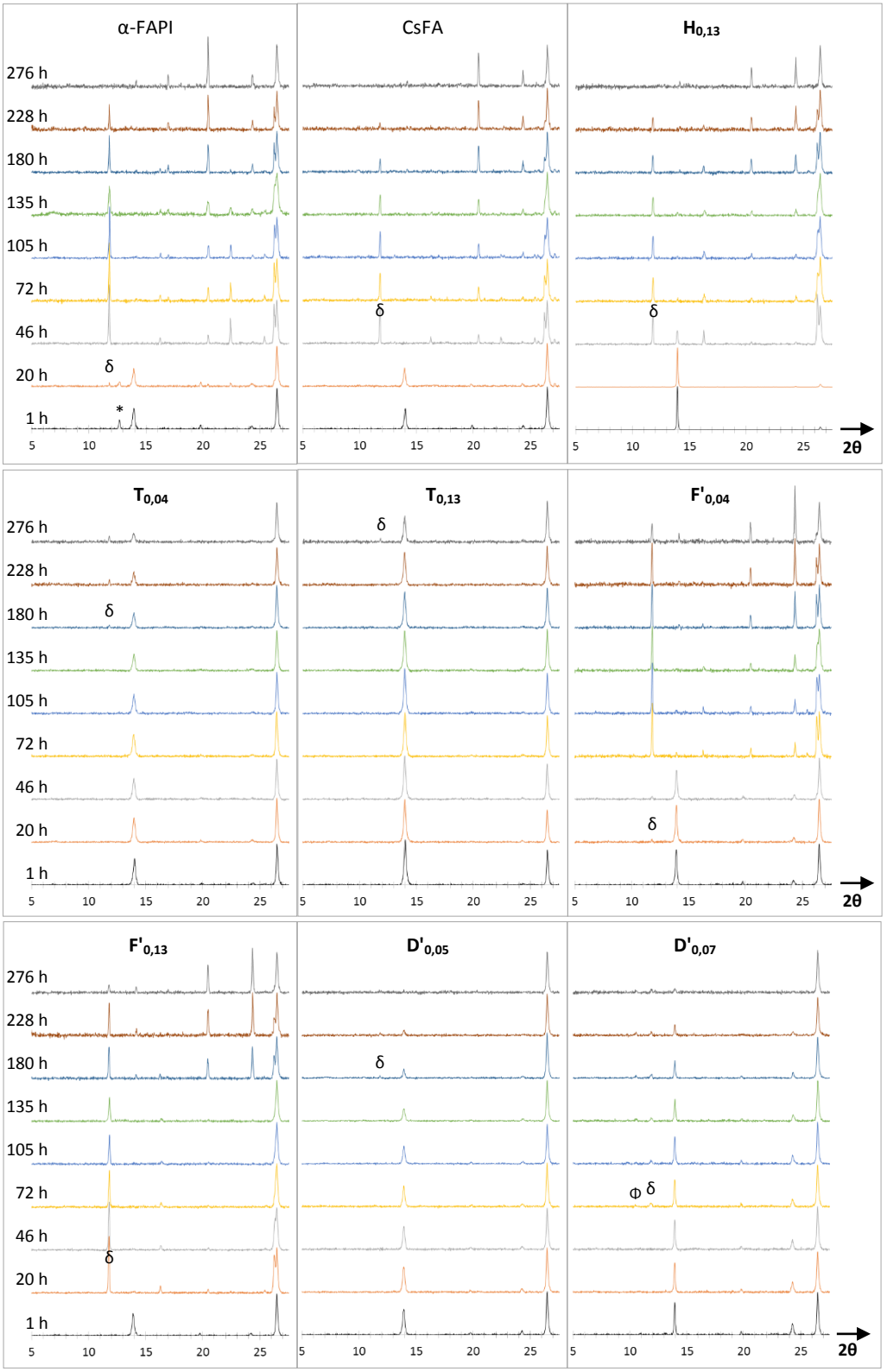


Figure 83. *Suivi du vieillissement par photographie des films α-FAPI, CsFA, d-α-FAPI-**H_x** (**$H_{0,13}$**), d-α-FAPI-**T_x** (**$T_{0,04}$**, **$T_{0,13}$**), d-α-FAPI-**F_x** (**$F'_{0,04}$** et **$F'_{0,13}$**), et d-α-FAPI-**D_x** (**$D'_{0,05}$**, **$D'_{0,07}$**).*

Visiblement, ce sont les films α-FAPI, *d*-α-FAPI-**H_x** (**$H_{0,13}$**), et *d*-α-FAPI-**F_x** (stœchiométries 0,5/3/3 et 1/3/3; soit ≈ **$F'_{0,04}$** et **$F'_{0,13}$**) qui commencent à se dégrader en premier, après seulement 20 heures de vieillissement. Le film CsFA, lui, amorce une dégradation entre 20 et 46 heures, laquelle est totale après 46 heures. À 72 heures, seuls les films *d*-α-FAPI-**T_x** (**$T_{0,04}$**, **$T_{0,13}$**) et *d*-α-FAPI-**D_x** (**$D'_{0,05}$**) semblent intactes, alors que le film *d*-α-FAPI-**D_x** (**$D'_{0,07}$**) débute à peine sa dégradation, laquelle n'évoluera pas beaucoup entre 72 et 135 heures. Ce n'est qu'à partir de 180 heures que les films **$T_{0,04}$** et **$D'_{0,05}$** montrent également des signes de détérioration, et en particulier **$D'_{0,05}$** et **$D'_{0,07}$** qui présentent une dégradation visuelle plus prononcée. De manière remarquable, **$T_{0,13}$** est toujours intacte après 180 heures de vieillissement, et ce n'est qu'après 276 heures qu'il présente les premiers signes de dégradation. Les diffractogrammes de cette étude de vieillissement (**Figure 84**) confirment les délais de dégradation estimés par les photographies. En effet, à 20 heures, α-FAPI a commencé sa transformation en δ-FAPI, laquelle est totale après 46 heures. Pour CsFA,



* = PbI_2

δ = δ-FAPI

Φ = 10,53° (2θ)
(phase inconnue)

Figure 84. *Suivi du vieillissement par DRX des films α-FAPI, CsFA, d-α-FAPI-**H_x** (**$H_{0,13}$**), d-α-FAPI-**T_x** (**$T_{0,04}$**, **$T_{0,13}$**), d-α-FAPI-**F_x** (**$F'_{0,04}$** et **$F'_{0,13}$**), et d-α-FAPI-**D_x** (**$D'_{0,05}$**, **$D'_{0,07}$**).*

la conversion de la phase α en δ intervient légèrement plus tard, entre 20 et 46 heures. Le diffractogramme du film **$H_{0,13}$** ne révèle aucun signe de la phase δ après 20 heures (malgré une dégradation visible à l'œil nu après ce délai), mais après 46 heures, il montre une conversion en phase δ quasi-totale. Quant aux diffractogrammes des films **$T_{0,04}$** et **$T_{0,13}$**, ils indiquent un ralentissement de la transformation en phase δ considérable, laquelle n'est visible qu'après 180 heures pour **$T_{0,04}$** et 276 heures pour **$T_{0,13}$**. Les films **$F'_{0,04}$** et **$F'_{0,13}$** se détériorent également en phase δ, avec un début de dégradation visible après 20 heures pour **$F'_{0,04}$** et **$F'_{0,13}$**, laquelle est totale après 20 heures pour **$F'_{0,13}$** et après 72 heures pour **$F'_{0,04}$**. Les films **$D'_{0,05}$** et **$D'_{0,07}$** clôturent cette série, avec une transformation en phase δ amorcée après 180 heures pour **$D'_{0,05}$**, et 72 heures pour **$D'_{0,07}$**. Il est à préciser toutefois que **$D'_{0,07}$** présente également une raie de diffraction à 10,53° (2θ) lors de sa dégradation, laquelle appartient à une phase inconnue.
Finalement, en se basant sur l'apparition des premiers signes de dégradation, cette étude de stabilité relative démontre les stabilités suivantes:

α-FAPI, **$F'_{0,04}$**, **$F'_{0,13}$**, **$H_{0,13}$** (1-20 heures) **<** CsFA (20-46 heures) **< $D'_{0,07}$** (72 heures) **< $T_{0,04}$**, **$D'_{0,05}$** (180 heures) **< $T_{0,13}$** (276 heures)

Ces résultats soulignent une tendance très intéressante: le *d*-α-FAPI-**T_x** et le *d*-α-FAPI-**D_x** sont tous deux nettement plus stables que α-FAPI, CsFA, *d*-α-FAPI-**H_x**, et *d*-α-FAPI-**F_x**. Curieusement, ces deux *d*-PHs sont les seules à ne pas présenter de changements structuraux majeurs par rapport à la référence α-FAPI (**Figure 82**). Autrement dit, ces deux *d*-PHs n'adoptent pas la sur-structure tétragonale (≈ 14/14/6), révélatrice de la présence des cavités unidirectionnelles selon l'axe z du réseau [$Pb_{1-x}I_{3-x}$]. Par conséquent, il est permis de penser que l'incorporation relativement désorganisée des cations TEA^+ et Dic^{2+} (et donc la substitution d'unités PbI^+) au sein du réseau [$Pb_{1-x}I_{3-x}$] soit bien plus efficace pour améliorer la stabilité. En effet, une substitution désorganisée des unités PbI^+, jusqu'à une certaine valeur de x, n'engendre pas de cavités unidirectionnelles mais plutôt des trous, plus ou moins dispersés et homogènes. Dans une telle situation, les molécules d'eau présentes dans l'air rencontreraient plus de difficultés pour diffuser à l'intérieur du réseau inorganique. Une désorganisation des lacunes PbI^+ pourrait donc être une configuration mieux adaptée pour augmenter la résistance des *d*-PHs vis-à-vis de l'air. De plus, il apparaît aussi que la valeur de x ait un impact considérable sur la stabilité, que ce soit pour le *d*-α-FAPI-**T_x** et le *d*-α-FAPI-**D_x**, ou pour le *d*-α-FAPI-**H_x**, et le *d*-α-FAPI-**F_x**.

Il semblerait donc, pour cette famille *d*-PHs, que la nature des cations organiques, la quantité de lacunes PbI^+, et l'organisation de ces dernières au sein du réseau Pérovskite déficient aient toutes une influence considérable sur l'ensemble "propriétés optoélectroniques et stabilité".

Conclusion générale

Malgré sa découverte récente, la technologie photovoltaïque à base de Pérovskites Halogénées rivalise déjà avec celle bien connue à base de Silicium. Cependant, le principal défaut des cellules solaires Pérovskites (PSCs) est la faible stabilité en conditions ambiantes de la couche Pérovskite, en particulier vis-à-vis de l'humidité dans l'air. Dans la littérature, la Pérovskite employée en PSCs est majoritairement la Pérovskite Iodoplombate et tridimensionnelle (3D) $CH_3NH_3PbI_3$ (abrégée MAPI, avec $MA^+ = CH_3NH_3^+$). Afin d'améliorer la résistance de la couche MAPI, de nombreuses recherches concernant l'ingénierie du matériau MAPI ont été effectuées. Actuellement, quatre pistes prometteuses ont été découvertes: les Pérovskites 3D à cations et halogénures mixtes, les Pérovskites 3D passivées, les Pérovskites Iodoplombates bidimensionnelles (2D), et les Pérovskites mixtes 2D-3D. Ces quatre stratégies ont permis d'améliorer considérablement la stabilité et les performances des PSCs, mais des progrès supplémentaires sont encore à réaliser à l'heure actuelle.

C'est dans ce contexte que se situe la nouvelle famille des Pérovskites Halogénées déficientes (*d*-PHs) découverte au cours de cette thèse. Les *d*-PHs se définissent comme des Pérovskites Halogénées 3D qui possèdent des lacunes de Pb^{2+} (ou Sn^{2+}) et d'I^- (ou Br^-) au sein d'un réseau inorganique [$Pb_{1-x}I_{3-x}$] (ou [$Sn_{1-x}I_{3-x}$], [$Pb_{1-x}Br_{3-x}$]). Ces lacunes sont provoquées par l'incorporation de cations organiques $R\text{-}NH_3^+$ (R = X-$(CH_2)_2$ avec X = HO, HS, F, ou R = $^+H_3N\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2$) qui sont bien trop grands pour satisfaire le facteur de tolérance de Goldschmidt. Et pourtant, au lieu de provoquer une réduction de dimensionnalité du réseau Pérovskite, l'incorporation de ces cations a été possible par la substitution de x unités PbI^+ (ou SnI^+ ou $PbBr^+$), ce qui a permis de conserver un réseau Pérovskite 3D. Ces lacunes peuvent adopter une certaine auto-organisation, conduisant à des cavités unidirectionnelles et à une sur-structure tétragonale ($a = b \approx 14$ Å, $c \approx 6$ Å). Ces lacunes peuvent aussi être relativement désordonnées, ce qui n'engendre pas de modification structurale majeure dans ce cas, et aboutit plutôt à des "trous" dispersés aléatoirement dans le réseau Pérovskite 3D.

Les *d*-PHs sont des solutions solides, avec une composition qui varie en fonction de la quantité de cations organiques incorporés, et donc de la quantité de lacunes ($0 < x \leq 0{,}20$). Cette particularité permet de moduler les propriétés optoélectroniques des *d*-PHs en fonction de la quantité des lacunes (x). Pour $0 < x \leq 0{,}13$, les propriétés optoélectroniques (absorbance, énergie excitonique, structure électronique) des *d*-PHs Iodoplombates sont relativement proches de celles des Pérovskites 3D initiales ($x = 0$), alors que pour $0{,}13 < x \leq 0{,}20$, elles sont fortement impactées. Des mesures à l'état monocristallin pour $0{,}13 \leq x \leq 0{,}20$ ont révélé que les propriétés optoélectroniques des *d*-PHs Iodoplombates correspondent finalement à la

somme des propriétés des Pérovskites 3D et des 2D, et que lorsque la valeur de x augmente jusqu'à 0,20, ces propriétés ont tendance à ressembler uniquement à celles des Pérovskites 2D. Autrement dit, du point de vue optoélectronique, les *d*-PHs Iodoplombates se comportent comme un mixte 2D-3D, avec un caractère plutôt 3D pour $x \leq 0,13$, et plutôt 2D pour $0,13 < x \leq 0,20$. Ces résultats soulignent l'impact de la quantité des lacunes (x) sur les propriétés optoélectroniques, mais amènent également à se questionner sur la disposition de ces lacunes au sein du réseau Pérovskite [$Pb_{1-x}I_{3-x}$]. En effet, pour une même composition (x), et en considérant par exemple le *d*-MAPI, il est tout à fait possible que le mode de remplissage des cavités par les entités PbI^+ (voir la **Figure 85** ci-dessous) puisse impacter également les propriétés optoélectroniques. Un remplissage périodique de "x" unités PbI^+ induirait de petits domaines MAPI, alors qu'un remplissage périodique de "nx" unités PbI^+ ($n > 1$) engendrerait des domaines MAPI plus grands. Il est donc possible que la composante MAPI parmi les propriétés optoélectroniques du *d*-MAPI puisse être atténuée ou exaltée selon la taille des domaines MAPI. De plus, les calculs théoriques effectués sur une sur-structure selon le mode de remplissage de "nx" unités PbI^+ (n infini) décrivent relativement bien les résultats obtenus expérimentalement, ce qui laisse penser que les *d*-PHs Iodoplombates présentent plutôt des domaines [PbI_3] relativement grands.

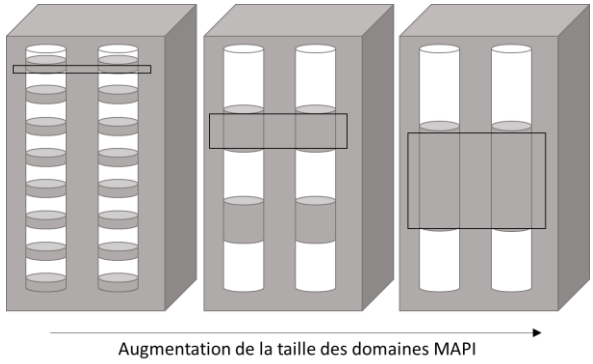


Figure 85. *Schéma illustrant les modes de remplissage possibles des cavités (en blanc) par les entités PbI^+ (en gris), pour une même composition (x) du d-MAPI.*

Un autre intérêt majeur des *d*-PHs est leur meilleure stabilité à l'air libre par rapport aux Pérovskites 3D initiales. Pour les *d*-PHs aux lacunes auto-organisées en cavités unidirectionnelles, la stabilité du matériau est sensiblement augmentée grâce à l'incorporation des cations organiques $R\text{-}NH_3^+$, lesquels sont relativement moins hydrophiles. Cependant, au delà d'une certaine quantité de lacunes ($x > 0,10$), l'effet positif de l'incorporation des cations $R\text{-}NH_3^+$ est compensé par la présence importante de cavités unidirectionnelles, lesquelles semblent accélérer la dégradation à l'air libre du matériau. En revanche, pour les *d*-PHs aux lacunes désorganisées, la stabilité du matériau est grandement améliorée, quelle que soit la

valeur de x, probablement grâce à l'absence de cavités unidirectionnelles. La nature du cation R-NH_3^+ influence également la stabilité de ces *d*-PHs Iodoplombates, et il apparaît que la fonction thiol (HS-) présente un fort pouvoir de stabilisation de la phase Pérovskite.

Cette nouvelle famille *d*-PHs prouve finalement que les Pérovskites, en particulier celles employées en PSCs, ne se limitent pas aux Pérovskites 3D et 2D, et qu'il est tout à fait envisageable de façonner des Pérovskites 3D intermédiaires, avec des réseaux inorganiques 3D atypiques, comme pour les *d*-PHs. Les *d*-PHs montrent qu'il est possible de conserver un réseau Pérovskite 3D tout en incorporant des cations qui outrepassent la restriction du facteur de Goldschmidt, et qui plus est, permet de diminuer la teneur en Plomb tout en améliorant la stabilité à l'air libre. Les *d*-PHs présentent finalement à peu près les mêmes effets positifs que les mixtes 2D-3D découverts et reportés récemment dans la littérature, à la différence que les cations organiques incorporés et responsables de l'augmentation de la stabilité sont répartis de manière plus homogène et dans un matériau unique pour les *d*-PHs.

À l'avenir, l'utilisation de nombreux autres cations organiques, qui ne respectent pas le facteur de Goldschmidt, permettra certainement de découvrir de nouvelles phases Pérovskites 3D, en particulier les cations organiques qui possèderont les motifs -$(CH_2)_2$-NH_3^+ ou -CH-CH_2-NH_3^+, lesquels semblent favoriser la conservation du réseau 3D. Il est ainsi parfaitement possible que le dication avec une fonction thiol ^+H_3N-CH_2-CH(SH)-CH_2-NH_3^+ mènerait à l'obtention d'une nouvelle *d*-PH encore plus stable que ses homologues *d*-PHs décrites dans ce manuscrit. Il est également envisageable de réaliser des *d*-PHs à cations et halogénures mixtes et passivées, afin de coupler les avantages des Pérovskites 3D à cations et halogénures mixtes, ainsi que ceux des Pérovskites passivées, avec ceux des *d*-PHs.

Références

1) Rapport des Nations Unies publié mercredi 21 juin 2017.
https://www.un.org/development/desa/fr/news/population/world-population-prospects-2017.html

2) Wikipédia "Population mondiale". Accès 27 Janvier 2019. *https://fr.wikipedia.org/wiki/Population_mondiale*

3) World Energy Consumption since 1820 in Charts. Posté le 12 Mars 2012 par Gail Tverberg.
https://ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/

4) Steven Chu, Yi Cui, and Nian Liu. "The path towards sustainable energy". *Nature Materials* (2017), 16, 16-22.

5) Sining Yun, Yong Qin, Alexander R. Uhl, Nick Vlachopoulos, Min Yin, Dongdong Li, Xiaogang Han and Anders Hagfeldt. "New-generation integrated devices based on dye-sensitized and perovskite solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 476-526.

6) Qidong Tai and Feng Yan. "Emerging Semitransparent Solar Cells: Materials and Device Design". *Adv. Mater.* (2017), 29, 34, 1700192.

7) Nam-Gyu Park, Jinsong Huang and Yabing Qi. "Themed issue on perovskite solar cells: research on metal halide perovskite solar cells towards deeper understanding, upscalable fabrication, long-term stability and Pb-free alternatives". *Sustainable Energy Fuels* (2018), 2, 2378-2380.

8) Michael Grätzel. "Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells". *Acc. Chem. Res.* (2009), 42, 11, 1788-1798.

9) Le système solaire à portée de votre souris. *https://www.le-systeme-solaire.net/soleil.html*

10) Renewable Energy Market Report 2017 (IEA). *https://www.iea.org/publications/renewables2017/*

11) Sang-Hoon Bae, Hongxiang Zhao, Yao-Tsung Hsieh, Lijian Zuo, Nicholas De Marco, You Seung Rim, Gang Li, and Yang Yang. "Printable Solar Cells from Advanced Solution-Processible Materials". Chemical Review (2016), 1, 2, 197-219.

12) D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson. "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power". *Journal of Applied Physics* (1954), 25, 5, 676-677.

13) NREL efficiency chart. *https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf*

14) Engie.fr. "Quelle est la durée de vie d'un panneau solaire ?".

15) Planete Energies.com. *" Les différents types de technologies photovoltaïques".*

16) Jian Gong, Seth B. Darling and Fengqi You. "Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts". *Energy Environ. Sci.* (2015), 8, 1953-1968.

17) Jeannette M. Kadro and Anders Hagfeldt. "The End-of-Life of Perovskite PV". *Joule* (2017), 1, 1, 29-46.

18) Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2009), 131, 6050-6051.

19) Yaoguang Rong, Yue Ming, Wenxian Ji, Da Li, Anyi Mei, Yue Hu, and Hongwei Han. "Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 2707-2713.

20) Byeong Jo Kim, Sangwook Lee and Hyun Suk Jung. "Recent progressive efforts in perovskite solar cells toward commercialization". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 12215-12236.

21) Fangfang Wang, Yezhou Cao, Cheng Chen, Qing Chen, Xiao Wu, Xinguo Li, Tianshi Qin, and Wei Huang. "Materials toward the Upscaling of Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Strategies". *Adv. Funct. Mater.* (2018), 28, 1803753.

22) Zhaoning Song, Chad L. McElvany, Adam B. Phillips, Ilke Celik, Patrick W. Krantz, Suneth C. Watthage, Geethika K. Liyanage, Defne Apul and Michael J. Heben. "A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 1297.

23) Molang Cai, Yongzhen Wu, Han Chen, Xudong Yang, Yinghuai Qiang, and Liyuan Han. "Cost-Performance Analysis of Perovskite Solar Modules". *Adv. Sci.* (2017), 4, 1600269.

24) Jeannette M. Kadro, Norman Pellet, Fabrizio Giordano, Alexey Ulianov, Othmar Müntener, Joachim Maier, Michael Grätzel and Anders Hagfeldt. "Proof-of-concept for facile perovskite solar cell recycling". *Energy Environ. Sci.* (2016), 9, 3172-3179.

25) Byeong Jo Kim, Dong Hoe Kim, Seung Lee Kwon, So Yeon Park, Zhen Li, Kai Zhu & Hyun Suk Jung. "Selective dissolution of halide perovskites as a step towards recycling solar cells". *Nature Communications* (2016), 7, Article number: 11735.

26) Aslihan Babayigit, Anitha Ethirajan, Marc Muller and Bert Conings. "Toxicity of organometal halide perovskite solar cells". *Nature Materials* (2016), vol 15.

27) Site de l'INSERM. "Saturnisme, Intoxication au plomb."

28) Wikipédia. "Abondance des éléments dans la croûte terrestre".

29) Journal Le Monde. Article "Le poison de la guerre coule toujours à Verdun."

30) Site internet Paysage en Bataille. "Le lourd héritage des munitions de guerre".

31) Wikipédia. "Pollution induite par les munitions".

32) Santé Publique France. INPES. "Anatomie d'une cigarette".

33) Yang Yang and Jingbi You. "Make perovskite solar cells stable". *Nature* (2017), 544, 7649, 155-156.

34) G. Grancini, C. Rolda´n-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel & Mohammad Khaja Nazeeruddin. "One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering". *Nature Communications* (2017), volume 8, article number: 15684.

35) Rongrong Cheacharoen, Caleb C. Boyd, George F. Burkhard, Tomas Leijtens, James A. Raiford, Kevin A. Bush, Stacey F. Bent and Michael D. McGehee. "Encapsulating perovskite solar cells to withstand damp heat and thermal cycling". *Sustainable Energy Fuels* (2018), 2, 2398-2406.

36) Haining Chen and Shihe Yang. "Carbon-Based Perovskite Solar Cells without Hole Transport Materials: The Front Runner to the Market?". *Adv. Mater.* (2017), 1603994.

37) Yanbo Wang, Youfeng Yue, Xudong Yang, and Liyuan Han. "Toward Long-Term Stable and Highly Efficient Perovskite Solar Cells via Effective Charge Transporting Materials". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1800249.

38) Jiangzhao Chen and Nam-Gyu Park. "Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells". *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 25, 14039-14063.

39) Rose Gustav. "De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur, scripsit". *Ann. Phys.* (1839), 48, 558.

40) H. F. Kay and P. C. Bailey. "Structure and Properties of $CaTiO_3$". *Acta Cryst.* (1957), 10, 219.

41) Bernard PIRE, Yves GAUTIER, « PÉROVSKITES », Encyclopædia Universalis [en ligne].

42) Catherine Elissalde. "Céramiques perovskites ferroélectriques: relaxations diélectriques en large bande de fréquence (102-109 Hz)". Université Sciences et Technologies, Bordeaux, 1994. HAL Id: tel-00137622.

43) V. V. Lemanov. "Improper ferroelastic $SrTiO_3$ and what we know today about its properties". *Ferroelectrics* (2002), 265:1, 1-21.

44) J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, Ph. Papet, C. Bousquet, L. Konczewicz, F. A. Gorelli, and S. Hull. "Pressure tuning of the morphotropic phase boundary in piezoelectric lead zirconate titanate". *Physical Review B* (2004), 70, 014108.

45) Jie Chen and Rajesh Panda. "Review: Commercialization of Piezoelectric Single Crystals for Medical Imaging Applications". *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* (2005), pp. 235-240.

46) Bengt Aurivilius. "Mixed Bismuth oxides with layer lattices: structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$". *Arkiv.Kemi* (1949), 1, 58, 499-512.

47) Kurt R. Kendall, Carlos Navas, Julie K. Thomas, and Hans-Conrad zur Loye. "Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases". *Chem. Mater.* (1996), 8, 642-649.

48) S. N. Ruddlesden and P. Popper. "New compounds of the K_2NiF_4 type". *Acta Cryst.* (1957), 10, 538-539.

49) Michel Dion, Marcel Ganne et Michel Tournoux. "Nouvelles familles de phase $M^{I}M_2^{II}Nb_3O_{10}$ à feuillets Pérovskites". Mat. Res. Bull. (1981), 16, 1429-1435.

50) Matthew D. Smith, Bridget A. Connor, and Hemamala I. Karunadasa. "Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites". *Chemical Review* (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00477

51) H. L. Wells. "Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide". *Zeitschrift für anorganische Chemie* (1893), 3, 1, 195-210.

52) Chr. Kn. Moller."A Phase Transition in Cæsium Plumbochloride". *Nature* (1957), 180, 981-982.

53) Chr. Kn. Moller."Crystal structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides". *Nature* (1958), 182, 1436.

54) Dieter Weber. "$CH_3NH_3PbX_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure". *Zeitschrift für Naturforschung B* (1978), 33, 12, 1443-1445.

55) W.D. van Arnstel and L.J. de Jongh. "Magnetic measurements on $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$, a quasi two-dimensional heisenberg antiferromagnet". *Solid State Communications* (1972), 11, 1423-1429.

56) Konstantinos Chondroudis and David B. Mitzi. "Electroluminescence from an Organic-Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers". *Chem. Mater.* (1999), 11, 3028-3030.

57) D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy. "Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure". *Nature* (1994), 369, 467-469.

58) D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, A. M. Guloy. "Conducting Layered Organic-Inorganic Halides Containing (110)-Oriented Perovskite Sheets". *Science* (1995), 267, 5203, 1473-1476.

59) C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos. "Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors". *Science* (1999), 286, 5441, 945-947.

60) R. Aceves, V. Babin, M. Barboza Flores, P. Fabeni, A. Maaroos, M. Nikl, K. Nitsch, G.P. Pazzi, R. Perez Salas, I. Sildos, N. Zazubovich, S. Zazubovich. "Spectroscopy of $CsPbBr_3$ quantum dots in CsBr : Pb crystals". *Journal of Luminescence* (2001), 93, 1, 27-41.

61) Maksym V. Kovalenko, Loredana Protesescu, Maryna I. Bodnarchuk. "Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals". *Science* (2017), 358, 745-750.

62) Ying Liu, Fei Li, Quanlin Liu, and Zhiguo Xia. "Synergetic Effect of Postsynthetic Water Treatment on the Enhanced Photoluminescence and Stability of $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals". *Chem. Mater.* (2018), 30, 19, 6922-6929.

63) Vladimir S. Chirvony, Soranyel González-Carrero, Isaac Suárez, Raquel E. Galian, Michele Sessolo, Henk J. Bolink, Juan P. Martínez-Pastor, and Julia Pérez-Prieto. "Delayed Luminescence in Lead Halide Perovskite Nanocrystals". *J. Phys. Chem. C* (2017), 121, 24, 13381-13390.

64) Nathaniel J. L. K. Davis, Francisco J. de la Peña, Maxim Tabachnyk, Johannes M. Richter, Robin D. Lamboll, Edward P. Booker, Florencia Wisnivesky Rocca Rivarola, James T. Griffiths, Caterina Ducati, S. Matthew Menke, Felix Deschler, and Neil C. Greenham. "Photon Reabsorption in Mixed $CsPbCl_3$:$CsPbI_3$ Perovskite Nanocrystal Films for Light-Emitting Diodes". *J. Phys. Chem. C* (2017), 121, 7, 3790-3796.

65) Kebin Lin, Jun Xing, Li Na Quan, F. Pelayo García de Arquer, Xiwen Gong, Jianxun Lu, Liqiang Xie, Weijie Zhao, Di Zhang, Chuanzhong Yan, Wenqiang Li, Xinyi Liu, Yan Lu, Jeffrey Kirman, Edward H. Sargent, Qihua Xiong & Zhanhua Wei. "Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent". *Nature* (2018), 562, 245-248.

66) Takayuki Chiba, Yukihiro Hayashi, Hinako Ebe, Keigo Hoshi, Jun Sato, Shugo Sato, Yong-Jin Pu, Satoru Ohisa and Junji Kido. "Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices". *Nature Photonics* (2018), 12, 681-687.

67) Shu-Wen Dai, Bo-Wei Hsu, Chien-Yu Chen, Chia-An Lee, Hsiao-Yun Liu, Hsiao-Fang Wang, Yu-Ching Huang, Tien-Lin Wu, Arumugam Manikandan, Rong-Ming Ho, Cheng-Si Tsao, Chien-Hong Cheng, Yu-Lun Chueh, and Hao-Wu Lin. "Perovskite Quantum Dots with Near Unity Solution and Neat-Film Photoluminescent Quantum Yield by Novel Spray Synthesis". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1705532.

68) Emma R. Dohner, Adam Jaffe, Liam R. Bradshaw, and Hemamala I. Karunadasa. "Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2014), 136, 13154-13157.

69) R. Nechache, C. Harnagea, S. Li, L. Cardenas, W. Huang, J. Chakrabartty and F. Rosei. "Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells". *Nature Photonics* (2015), 9, 61-67.

70) Abraham Clearfield. "The Synthesis and Crystal Structures of some Alkaline Earth Titanium and Zirconium Sulfides". *Acta Cryst.* (1963), 16, 134-142.

71) Yi-Yang Sun, Michael L. Agiorgousis, Peihong Zhang, and Shengbai Zhang. "Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics". *Nano Lett.* (2015), 15, 1, 581-585.

72) Laura Schade, Adam D. Wright, Roger D. Johnson, Markus Dollmann, Bernard Wenger, Pabitra K. Nayak, Dharmalingam Prabhakaran, Laura M. Herz, Robin Nicholas, Henry J. Snaith, and Paolo G. Radaelli. "Structural and Optical Properties of $Cs_2AgBiBr_6$ Double Perovskite". *ACS Energy Lett.* (2019), 4, 299-305.

73) Bayrammurad Saparov and David B. Mitzi. "Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design". *Chem. Rev.* (2016), 116, 4558-4596.

74) Alexander D. Jodlowski, Daily Rodríguez-Padrón, Rafael Luque, and Gustavo de Miguel. "Alternative Perovskites for Photovoltaics". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1703120.

75) Mauricio E. Calvo. "Materials chemistry approaches to the control of the optical features of perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 20561-20578.

76) Pankaj Yadav, Mohammad Hayal Alotaibi, Neha Arora, M. Ibrahim Dar,Shaik Mohammed Zakeeruddin, and Michael Grätzel. "Influence of the Nature of A Cation on Dynamics of Charge Transfer Processes in Perovskite Solar Cells". *Adv. Funct. Mater.* (2018), 28, 1706073.

77) Xiaowen Hu, Xiao-Fang Jiang, Xiaobo Xing, Li Nian, Xiaoyang Liu, Rong Huang, Kai Wang, Hin-Lap Yip, and Guofu Zhou. "Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells With Large Open-Circuit Voltage of 1653mV Through Interfacial Engineering". *Sol. RRL* (2018), 2, 1800083.

78) Guoqing Liao, Yuanyuan Zhao, Jialong Duan, Haiwen Yuan, Yudi Wang, Xiya Yang, Benlin He and Qunwei Tang. "Enhanced charge extraction with all-carbon electrodes for inorganic CsPbBr3 perovskite solar cells". *Dalton Trans.* (2018), 47, 15283-15287.

79) Haining Chen, Xiaoli Zheng, Qiang Li, Yinglong Yang, Shuang Xiao, Chen Hu, Yang Bai, Teng Zhang, Kam Sing Wong and Shihe Yang. "An amorphous precursor route to the conformable oriented crystallization of $CH_3NH_3PbBr_3$ in mesoporous scaffolds: toward efficient and thermally stable carbon-based perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2016), 4, 12897-12912.

80) Holly F. Zarick, Naiya Soetan, William R. Erwin and Rizia Bardhan. "Mixed halide hybrid perovskites: a paradigm shift in photovoltaics". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 5507-5537.

81) Lingfeng Li, Peng Zhou, Jing Li, Yanping Mo, Wenchao Huang, Junyan Xiao, Wei Li, Zhiliang Ku, Jie Zhong, Yong Peng, Yi-Bing Cheng and Fuzhi Huang. "Suppressed hysteresis and enhanced performance of triple cation perovskite solar cell with chlorine incorporation". ***J. Mater. Chem. C*** (2018), **6**, 13157-13161.

82) Zhen Li, Mengjin Yang, Ji-Sang Park, Su-Huai Wei, Joseph J. Berry, and Kai Zhu. "Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys". *Chem. Mater.* (2016), 28, 284-292.

83) H. Mashiyama, Y. Kurihara, and T. Azetsu. "Disordered Cubic Perovskite Structure of $CH_3NH_3PbX_3$ (X=Cl, Br, I)". *Journal of the Korean Physical Society* (1998), 32, S156-S158.

84) Yangyang Dang, Yang Liu, Youxuan Sun, Dongsheng Yuan, Xiaolong Liu, Weiqun Lu, Guangfeng Liu, Haibing Xia and Xutang Tao. "Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $CH_3NH_3PbI_3$". *CrystEngComm* (2015), 17, 665-670.

85) P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas & M. K. Crawford. "Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide". *Scientific Reports* (2016), 6, Article number: 35685.

86) V. M. Goldschmidt. "Die Gesetze der Krystallochemie". *Naturwissenschaften* (1926), 14, 21, 477-478.

87) S. Burger, M. G. Ehrenreich and G. Kieslich. "Tolerance factors of hybrid organic–inorganic perovskites: recent improvements and current state of research". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 21785-21793.

88) Claudine Katan, Nicolas Mercier, and Jacky Even. "Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors". *Chem. Rev.* (2019), 119, 5, 3140-3192.

89) Lingling Mao, Constantinos C. Stoumpos, and Mercouri G. Kanatzidis. "Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises". *J. Am. Chem. Soc.* (2019), 141, 3, 1171-1190.

90) Peng Gao, Abd Rashid Bin Mohd Yusoff & Mohammad Khaja Nazeeruddin. "Dimensionality engineering of hybrid halide perovskite light absorbers". *Nature Communications* (2018), 9, Article number: 5028.

91) Lingling Mao, Weijun Ke, Laurent Pedesseau, Yilei Wu, Claudine Katan, Jacky Even, Michael R. Wasielewski, Constantinos C. Stoumpos, and Mercouri G. Kanatzidis. "Hybrid Dion–Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 10, 3775-3783.

92) Thomas M. Brenner, David A. Egger, Leeor Kronik, Gary Hodes and David Cahen. "Hybrid organic–inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties". *Nature Reviews Materials* (2016), 1, Article number: 15007.

93) Valerio Adinolfi, Wei Peng, Grant Walters, Osman M. Bakr, and Edward H. Sargent. "The Electrical and Optical Properties of Organometal Halide Perovskites Relevant to Optoelectronic Performance". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1700764.

94) David A. Egger, Achintya Bera, David Cahen, Gary Hodes, Thomas Kirchartz, Leeor Kronik, Robert Lovrincic, Andrew M. Rappe, David R. Reichman, and Omer Yaffe. "What Remains Unexplained about the Properties of Halide Perovskites?". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1800691.

95) Fei Huang, Mengjie Li, Peter Siffalovic, Guozhong Cao and Jianjun Tian. "From scalable solution fabrication of perovskite films towards commercialization of solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2019), 12, 518-549.

96) K. Al Abdullaha, Faisal Al Alloushb, C. Salame. "Investigation of the monocrystalline silicon solar cell physical behavior after thermal stress by AC Impedance Spectra". *Energy Procedia* (2014), 50, 2014, 30-40.

97) Jacky Even, Laurent Pedesseau, and Claudine Katan. "Analysis of Multivalley and Multibandgap Absorption and Enhancement of Free Carriers Related to Exciton Screening in Hybrid Perovskites". *J. Phys. Chem. C* (2014), 118, 11566-11572.

98) Qingfeng Dong, Yanjun Fang, Yuchuan Shao, Padhraic Mulligan, Jie Qiu, Lei Cao, Jinsong Huang. "Electron-hole diffusion lengths >175 μm in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals". *Science* (2015), 347, 6225, 967-970.

99) Vladimir S. Chirvony, and Juan P. Martínez-Pastor. "Trap-Limited Dynamics of Excited Carriers and Interpretation of the Photoluminescence Decay Kinetics in Metal Halide Perovskites". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 4955-4962.

100) Qiwei Han, Yusong Bai, Jie Liu, Ke-zhao Du, Tianyang Li, Dong Ji, Yihao Zhou, Changyong Cao, Donghyeop Shin, Jie Ding, Aaron D. Franklin, Jeffrey T. Glass, Jinsong Hu, Michael J. Therien, Jie Liu and David B. Mitzi. "Additive engineering for high-performance room-temperature-processed perovskite absorbers with micron-size grains and microsecond-range carrier lifetimes". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 2365-2371.

101) Yicheng Zhao, Qi Li, Wenke Zhou, Yi Hou, Yao Zhao, Rui Fu, Dapeng Yu, Xin Liu, and Qing Zhao. "Double-Side-Passivated Perovskite Solar Cells with Ultra-low Potential Loss". *Sol. RRL* (2019), 3, 1800296.

102) David Kiermasch, Andreas Baumann, Mathias Fischer, Vladimir Dyakonov and Kristofer Tvingstedt. "Revisiting lifetimes from transient electrical characterization of thin film solar cells; a capacitive concern evaluated for silicon, organic and perovskite devices". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 629-640.

103) Jordan M. Snaider, Zhi Guo, Ti Wang, Mengjin Yang, Long Yuan, Kai Zhu, and Libai Huang. "Ultrafast Imaging of Carrier Transport across Grain Boundaries in Hybrid Perovskite Thin Films". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 1402-1408.

104) Atsuhiko Miyata1, Anatolie Mitioglu1, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Jacob Tse-WeiWang, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith and Robin J. Nicholas. "Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites". *Nature Physics* (2015), 11, 582-587.

105) Jarvist Moore Frost. "Calculating polaron mobility in halide perovskites". *Physical Review B* (2017), 96, 195202.

106) Farhad Fouladi Targhi, Yousef Seyed Jalilia, Faramarz Kanjouri. "$MAPbI_3$ and $FAPbI_3$ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties". *Results in Physics* (2018), 10, 616-627.

107) Zhongguo Li, Yubin Chen, and Clemens Burda. "Photoexcited Dynamics in Metal Halide Perovskites: From Relaxation Mechanisms to Applications". *J. Phys. Chem.* C (2019), 123, 6, 3255-3269.

108) K.Rajkanan, R.Singh, and J.Shewchun. "Absorption coefficient of silicon for solar cell calculations". *Solid-State Electronics* (1979), 22, 9, 793-795".

109) Peter Bermel, Chiyan Luo, Lirong Zeng, Lionel C. Kimerling, and John D. Joannopoulos. "Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals". *Optics Express* (2007), 15, 25, 16986-17000.

110) Martin A. Green and Stephen P. Bremner. "Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics". *Nature Materials* (2017), 16, 23-34.

111) Thibaud Etienne, Edoardo Mosconi, and Filippo De Angelis. "Dynamical Origin of the Rashba Effect in Organohalide Lead Perovskites: A Key to Suppressed Carrier Recombination in Perovskite Solar Cells?". *J. Phys. Chem. Lett.* (2016), 7, 1638-1645.

112) Chang Woo Myung, Saqib Javaid, Kwang S. Kim, and Geunsik Lee. "Rashba−Dresselhaus Effect in Inorganic/Organic Lead Iodide Perovskite Interfaces". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 1294-1300.

113) Soumyo Chatterjee and Amlan J. Pal. "Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 3793-3823.

114) Yang Huang, Wan-Jian Yin, and Yao He. "Intrinsic Point Defects in Inorganic Cesium Lead Iodide Perovskite $CsPbI_3$". *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 2, 1345-1350.

115) Qi Wang, Yuchuan Shao, Haipeng Xie, Lu Lyu, Xiaoliang Liu, Yongli Gao, and Jinsong Huang. "Qualifying composition dependent p and n self-doping in $CH_3NH_3PbI_3$". *Appl. Phys. Lett.* (2014), 105, 163508.

116) Carlos Cardenas-Daw, Thomas Simon, Jacek K. Stolarczyk, and Jochen Feldmann. "Migration of Constituent Protons in Hybrid Organic−Inorganic Perovskite Triggers Intrinsic Doping". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 46, 16462-16465.

117) Daniele Meggiolaro, Edoardo Mosconi, and Filippo De Angelis. "Modeling the Interaction of Molecular Iodine with $MAPbI_3$: A Probe of Lead-Halide Perovskites Defect Chemistry". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 447-451.

118) Goutam Paul, Soumyo Chatterjee, Hrishikesh Bhunia, and Amlan J. Pal. "Self-Doping in Hybrid Halide Perovskites via Precursor Stoichiometry: To Probe the Type of Conductivity through Scanning Tunneling Spectroscopy". *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 35, 20194-20199.

119) Wan-Jian Yin, Tingting Shi, and Yanfa Yan. "Unusual defect physics in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cell absorber". *Applied Physics Letters* (2014), 104, 063903.

120) Jongseob Kim, Sung-Hoon Lee, Jung Hoon Lee, and Ki-Ha Hong. "The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide Perovskite". *J. Phys. Chem. Lett*. (2014), 5, 1312-1317.

121) Peng Cui, Dong Wei, Jun Ji, Hao Huang, Endong Jia, Shangyi Dou, Tianyue Wang, Wenjing Wang and Meicheng Li. "Planar p–n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3%". *Nature Energy* (2019), 4, 150-159.

122) Laura M. Herz. "How Lattice Dynamics Moderate the Electronic Properties of Metal-Halide Perovskites". J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 6853-6863.

123) Zhizhong Chen, Yuwei Guo, Esther Wertz, and Jian Shi. "Merits and Challenges of Ruddlesden–Popper Soft Halide Perovskites in Electro-Optics and Optoelectronics". Adv. Mater. (2019), 31, 1803514.

124) Jun Xing, Yongbiao Zhao, Mikhail Askerka, Li Na Quan, Xiwen Gong, Weijie Zhao, Jiaxin Zhao, Hairen Tan, Guankui Long, Liang Gao, Zhenyu Yang, Oleksandr Voznyy, Jiang Tang, Zheng-Hong Lu, Qihua Xiong & Edward H. Sargent. "Color-stable highly luminescent sky-blue perovskite light-emitting diodes". *Nature Communications* (2018), 9, Article number: 3541.

125) Matthew D. Smith and Hemamala I. Karunadasa. "White-Light Emission from Layered Halide Perovskites". *Acc. Chem. Res.* (2018), 51, 3, 619-627.

126) Zhao Yuan, Chenkun Zhou, Yu Tian, Yu Shu, Joshua Messier, Jamie C. Wang, Lambertus J. van de Burgt, Konstantinos Kountouriotis, Yan Xin, Ethan Holt, Kirk Schanze, Ronald Clark, Theo Siegrist & Biwu Ma. "One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission". *Nature Communications* (2017), 8, Article number: 14051.

127) Juan-Pablo Correa-Baena, Antonio Abate, Michael Saliba, Wolfgang Tress, T. Jesper Jacobsson, Michael Grätzel and Anders Hagfeldt. "The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 710-727.

128) Tomas Leijtens, Kevin A. Bush, Rohit Prasanna and Michael D. McGehee. "Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors". *Nature Energy* (2018), 3, 828-838.

129) Eugene A. Katz, Iris Visoly-Fisher, Daniel Feuermann, Reshef Tenne, and Jeffrey M. Gordon. "Concentrated Sunlight for Materials Synthesis and Diagnostics". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1800444.

130) Zhiping Wang, Qianqian Lin, Bernard Wenger, M. Greyson Christoforo, Yen-Hung Lin, Matthew T. Klug, Michael B. Johnston, Laura M. Herz and Henry J. Snaith. "High irradiance performance of metal halide perovskites for concentrator photovoltaics". *Nature Energy* (2018), 3, 855-861.

131) Xiaotian Hu, Zengqi Huang, Fengyu Li, Meng Su, Zhandong Huang, Zhipeng Zhao, Zheren Cai, Xia Yang, Xiangchuan Meng, Pengwei Li, Yang Wang, Mingzhu Li, Yiwang Chen and Yanlin Song. "Nacre-inspired crystallization and elastic ‘‘brick-and-mortar’’ structure for a wearable perovskite solar module". *Energy Environ. Sci.* (2019), Advance Article. DOI: 10.1039/C8EE01799A

132) Li Na Quan, F. Pelayo García de Arquer, Randy P. Sabatini, and Edward H. Sargent. "Perovskites for Light Emission". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1801996.

133) Jianli Miao and Fujun Zhang. "Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors". *J. Mater. Chem. C* (2019), 7, 1741-1791.

134) Sjoerd A. Veldhuis, Pablo P. Boix, Natalia Yantara, Mingjie Li, Tze Chien Sum, Nripan Mathews, and Subodh G. Mhaisalkar. "Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers". *Adv. Mater.* (2016), 28, 6804-6834.

135) Jaeho Choi, Ji Su Han, Kootak Hong, Soo Young Kim, and Ho Won Jang. "Organic–Inorganic Hybrid Halide Perovskites for Memories, Transistors, and Artificial Synapses". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1704002.

136) Albert Ferrando, Juan P. Martínez Pastor, and Isaac Suárez. "Toward Metal Halide Perovskite Nonlinear Photonics". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 5612-5623.

137) Man Ou, Wenguang Tu, Shengming Yin, Weinan Xing, Shuyang Wu, Haojing Wang, Shipeng Wan, Qin Zhong, and Rong Xu. "Amino-Assisted Anchoring of $CsPbBr_3$ Perovskite Quantum Dots on Porous g-C_3N_4 for Enhanced Photocatalytic CO_2 Reduction". *Angew. Chem.* (2018), 130, 13758-13762.

138) Kun Chen, Xiaohui Deng, Georgios Dodekatos, and Harun Tüysüz. "Photocatalytic Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene over Cesium Lead Iodide Perovskite Quantum Dots". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 35, 12267-12273.

139) Ran Ding, He Liu, Xiaoli Zhang, Juanxiu Xiao, Rahul Kishor, Huaxi Sun, Bowen Zhu, Geng Chen, Fei Gao, Xiaohua Feng, Jingsheng Chen, Xiaodong Chen, Xiaowei Sun, and Yuanjin Zheng. "Flexible Piezoelectric Nanocomposite Generators Based on Formamidinium Lead Halide Perovskite Nanoparticles". *Adv. Funct. Mater.* (2016), 26, 7708-7716.

140) Zhaoning Song, Suneth C. Watthage, Adam B. Phillips, and Michael J. Heben. "Pathways toward high performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications". *J. of Photonics for Energy* (2016), 6, 2, 022001.

141) Philip Schulz. "Interface Design for Metal Halide Perovskite Solar Cells". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 1287-1293.

142) Zhen Wang, Anusha Pradhan, Muhammad Akmal Kamarudin, Manish Pandey, Shyam Sudhir Pandey, Putao Zhang, Chi Huey Ng, Atul Tripathia, Tingli Ma, and Shuzi Hayase. "Passivation of Grain Boundary by Squaraine Zwitterions for Defect Passivation and Efficient Perovskite Solar Cells". *ACS Appl. Mater. Interfaces* (Just accepted). DOI: 10.1021/acsami.8b22044

143) Jiangjian Shi, Yiming Li, Yusheng Li, Dongmei Li, Yanhong Luo, Huijue Wu, and Qingbo Meng. "From Ultrafast to Ultraslow: Charge-Carrier Dynamics of Perovskite Solar Cells". *Joule* (2018), 2, 5, 16, 879-901.

144) Tutorial Milano-Bicocca Solar Energy Research Center. *http://www.mibsolar.mater.unimib.it/?page_id=731&lang=en*

145) Owen D. Miller, Eli Yablonovitch, and Sarah R. Kurtz. "Strong Internal and External Luminescence as Solar Cells Approach the Shockley–Queisser Limit". *IEEE Journal of Photovoltaics* (2012), 2, 3, 303-311.

146) Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn and Paul Meredith. "Electro-optics of perovskite solar cells". *Nature Photonics* (2015), 9, 106-112.

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

148) Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N. Murakami, Henry J. Snaith. "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites". *Science* (2012), 338, 6107, 643-647.

149) Ludmila Cojocaru, Satoshi Uchida, Koichi Tamaki, Piyankarage V. V. Jayaweera, Shoji Kaneko, Jotaro Nakazaki , Takaya Kubo & Hiroshi Segawa. "Determination of unique power conversion efficiency of solar cell showing hysteresis in the I-V curve under various light intensities". *Scientific Reports* (2017), 7, Article number: 11790.

150) Harrison Ka Hin Lee, Jérémy Barbé, Simone M. P. Meroni, Tian Du, Chieh-Ting Lin, Adam Pockett, Joel Troughton, Sagar M. Jain, Francesca De Rossi, Jennifer Baker, Matthew J. Carnie, Martyn A. McLachlan, Trystan M. Watson, James R. Durrant, and Wing C. Tsoi. "Outstanding Indoor Performance of Perovskite Photovoltaic Cells – Effect of Device Architectures and Interlayers". *Sol. RRL* (2019), 3, 1800207.

151) Meng Li, Chao Zhao, Zhao-Kui Wang, Cong-Cong Zhang, Harrison K. H. Lee, Adam Pockett, Jérémy Barbé, Wing Chung Tsoi, Ying-Guo Yang, Matthew J. Carnie, Xing-Yu Gao, Wen-Xing Yang, James R. Durrant, Liang-Sheng Liao, and Sagar M. Jain. "Interface Modification by Ionic Liquid: A Promising Candidate for Indoor Light Harvesting and Stability Improvement of Planar Perovskite Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1801509.

152) Qifan Xue, Ruoxi Xia, Christoph J. Brabec and Hin-Lap Yip. "Recent advances in semi-transparent polymer and perovskite solar cells for power generating window applications". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 1688-1709.

153) Monika Rai, Stav Rahmany, Swee Sien Lim, Shlomo Magdassi, Lydia Helena Wong and Lioz Etgar. "Hot dipping post treatment for improved efficiency in micro patterned semi-transparent perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 23787-23796.

154) Lance M. Wheeler, David T. Moore, Rachelle Ihly, Noah J. Stanton, Elisa M. Miller, Robert C. Tenent, Jeffrey L. Blackburn & Nathan R. Neale. "Switchable photovoltaic windows enabled by reversible photothermal complex dissociation from methylammonium lead iodide". *Nature Communications* (2017), 8, Article number: 1722.

155) Miguel Anaya, Gabriel Lozano, Mauricio E. Calvo, and Hernan Miguez. "ABX_3 Perovskites for Tandem Solar Cells". *Joule* (2017), 1, 4, 769-793.

156) Marko Jost, Eike Köhnen, Anna Belen Morales-Vilches, Benjamin Lipovsek, Klaus Jäger, Bart Macco, Amran Al-Ashouri, Janez Krc, Lars Korte, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Marko Topic, Bernd Stannowski and Steve Albrecht. "Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: advanced light management for improved efficiency and energy yield". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 3511-3523.

157) Manoj Jaysankar, Benedito A. L. Raul, Joao Bastos, Claire Burgess, Christ Weijtens, Mariadriana Creatore, Tom Aernouts, Yinghuan Kuang, Robert Gehlhaar, Afshin Hadipour, and Jef Poortmans. "Minimizing Voltage Loss in Wide-Bandgap Perovskites for Tandem Solar Cells". *ACS Energy Lett.* (2019), 4, 259-264.

158) Jin Hyuck Heo, David S. Lee, Dong Hee Shin and Sang Hyuk Im. "Recent advancements in and perspectives on flexible hybrid perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 888-900.

159) Bingbing Cao, Longkai Yang, Shusen Jiang, Hong Lin, Ning Wang and Xin Li. "Flexible quintuple cation perovskite solar cells with high efficiency". *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 4960-4970.

160) Yaowen Li, Lei Meng1, Yang (Michael) Yang, Guiying Xu, Ziruo Hong, Qi Chen, Jingbi You, Gang Li, Yang Yang & Yongfang Li. "High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates". *Nature Communications* (2016), 7, 10214.

161) Saewon Kang, Jaeki Jeong, Seungse Cho, Yung Jin Yoon, Seungyoung Park, Seongdong Lim, Jin Young Kim and Hyunhyub Ko. "Ultrathin, lightweight and flexible perovskite solar cells with an excellent power-per-weight performance". *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 1107-1114.

162) Yulia Galagan. "Perovskite Solar Cells: Toward Industrial-Scale Methods". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 4326-4335.

163) Junwoo Lee, Mahdi Malekshahi Byranvand, Gyeongho Kang, Sung Y. Son, Seulki Song, Guan-Woo Kim, and Taiho Park. "Green-Solvent-Processable, Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Robust and Efficient Perovskite Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 35, 12175-12181.

164) Jiandong Wang, Xiang Yao, Wen-Jing Xiao, Shuhui Wang, Guiying Xu, Xue-Qiang Chen, Si-Cheng Wu, Iris Visoly-Fisher, Eugene A. Katz, Yaowen Li, Jian Lin, Wei-Shi Li, and Yongfang Li. "Mutual Composition Transformations Among 2D/3D Organolead Halide Perovskites and Mechanisms Behind". *Sol. RRL* (2018), 2, 1800125.

165) David P. McMeekin, Suhas Mahesh, Nakita K. Noel, Matthew T. Klug, JongChul Lim, Jonathan H. Warby, James M. Ball, Laura M. Herz, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. "Solution-Processed All-Perovskite Multi-junction Solar Cells". *Joule* (2019), 3, 2, 387-401.

166) Felix Lang, Oleksandra Shargaieva, Viktor V. Brus, Heinz C. Neitzert, Jörg Rappich, and Norbert H. Nickel. "Influence of Radiation on the Properties and the Stability of Hybrid Perovskites". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1702905.

167) Caleb C. Boyd, Rongrong Cheacharoen, Tomas Leijtens, and Michael D. McGehee. "Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics". *Chem. Rev.* (2019), Article ASAP. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00336

168) Johannes Schlipf, Lorenz Bießmann, Lukas Oesinghaus, Edith Berger, Ezzeldin Metwalli, Johannes A. Lercher, Lionel Porcar, and Peter Müller-Buschbaum. "In Situ Monitoring the Uptake of Moisture into Hybrid Perovskite Thin Films". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 2015-2021.

169) Jinli Yang and Timothy L. Kelly. "Decomposition and Cell Failure Mechanisms in Lead Halide Perovskite Solar Cells". *Inorg. Chem.* (2017), 56, 1, 92-101.

170) Mark V. Khenkin, Anoop K. M., Eugene A. Katz and Iris Visoly-Fisher. "Bias-dependent degradation of various solar cells: lessons for stability of perovskite photovoltaics". *Energy Environ. Sci.* (2019), 12, 550-558.

171) Yuanyuan Zhou and Yixin Zhao. "Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites". *Energy Environ. Sci.* (2019), Advance Article. DOI: 10.1039/C8EE03559H.

172) Hee Joon Jung, Daehan Kim, Sungkyu Kim, Joonsuk Park, Vinayak P. Dravid, and Byungha Shin. "Stability of Halide Perovskite Solar Cell Devices: In Situ Observation of Oxygen Diffusion under Biasing". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1802769.

173) Laura Calio, Manuel Salado, Samrana Kazim, and Shahzada Ahmad. "A Generic Route of Hydrophobic Doping in Hole Transporting Material to Increase Longevity of Perovskite Solar Cells". *Joule* (2018), 2, 9, 1800-1815.

174) Luozheng Zhang, Chang Liu, Jie Zhang, Xiangnan Li, Chun Cheng, Yanqing Tian, Alex K.-Y. Jen, and Baomin Xu. "Intensive Exposure of Functional Rings of a Polymeric Hole-Transporting Material Enables Efficient Perovskite Solar Cells". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1804028.

175) Weiqi Zhou, Zhenhai Wen, and Peng Gao. "Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1702512.

176) Teng Zhang, Xiangyue Meng, Yang Bai, Shuang Xiao, Chen Hu, Yinglong Yang, Haining Chen and Shihe Yang. "Profiling the organic cation-dependent degradation of organolead halide perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 1103-1111.

177) Kyle M. Fransishyn, Soumya Kundu, and Timothy L. Kelly. "Elucidating the Failure Mechanisms of Perovskite Solar Cells in Humid Environments Using In Situ Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 2127-2133.

178) Zubair Ahmad, Mansoor Ani Najeeb, R. A. Shakoor, Abdulla Alashraf, Shaheen A. Al-Muhtaseb, Ahmed Soliman & M. K. Nazeeruddin. "Instability in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells due to elemental migration and chemical composition changes". *Scientific Reports* (2017), 7, Article number: 15406.

179) Binbin Luo, Fei Li, Ke Xu, Yan Guo, Ying Liu, Zhiguo Xia and Jin Z. Zhang. "B-Site doped lead halide perovskites: synthesis, band engineering, photophysics, and light emission applications". *J. Mater. Chem. C* (2019), 7, 2781-2808.

180) Efat Jokar, Cheng-Hsun Chien, Cheng-Min Tsai, Amir Fathi, and Eric Wei-Guang Diau. "Robust Tin-Based Perovskite Solar Cells with Hybrid Organic Cations to Attain Efficiency Approaching 10%". *Adv. Mater.* (2019), 31, 1804835.

181) Lin-Jer Chen, Chia-Rong Lee, Yu-Ju Chuang, Zhao-Han Wu, and Chienyi Chen. "Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Quantum Rods with High-Performance Solar Cell Application". *J. Phys. Chem. Lett.* (2016), 7, 24, 5028-5035.

182) Sagar M. Jain, Dibya Phuyal, Matthew L. Davies, Meng Li, Bertrand Philippe, Catherine De Castro, Zhen Qiu, Jinhyun Kim, Trystan Watson, Wing Chung Tsoi, Olof Karis, Hakan Rensmo, Gerrit Boschloo, Tomas Edvinssond, James R. Durrant. "An effective

approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability". *Nano Energy* (2018), 49, 614-624.

183) Enrico Greul, Michiel L. Petrus, Andreas Binek, Pablo Docampo and Thomas Bein. "Highly stable, phase pure $Cs_2AgBiBr_6$ double perovskite thin films for optoelectronic applications". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 19972-19981.

184) Chu Zhang, Liguo Gao, Siowhwa Teo, Zhanglin Guo, Zhenhua Xu, Shuai Zhao and Tingli Ma. "Design of a novel and highly stable lead-free Cs_2NaBiI_6 double perovskite for photovoltaic application". *Sustainable Energy Fuels* (2018), 2, 2419-2428.

185) Robin Kentsch, Mirko Scholz, Jonas Horn, Derck Schlettwein, Kawon Oum, and Thomas Lenzer. "Exciton Dynamics and Electron–Phonon Coupling Affect the Photovoltaic Performance of the $Cs_2AgBiBr_6$ Double Perovskite". *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 45, 25940-25947.

186) Ivan Turkevych, Said Kazaoui, Eisuke Ito, Toshiyuki Urano, Koji Yamada, Hiroshi Tomiyasu, Hideo Yamagishi, Michio Kondo, and Shinji Aramaki. "Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites". *ChemSusChem* (2017), 10, 3754-3759.

187) Karunakara Moorthy Boopathi, Priyadharsini Karuppuswamy, Anupriya Singh, Chintam Hanmandlu, Lin Lin, Syed Ali Abbas, Chien Cheng Chang, Pen Cheng Wang, Gang Li and Chih Wei Chu. "Solution-processable antimony-based light absorbing materials beyond lead halide perovskites". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 20843-20850.

188) Fangyuan Jiang, Dongwen Yang, Youyu Jiang, Tiefeng Liu, Xingang Zhao, Yue Ming, Bangwu Luo, Fei Qin, Jiacheng Fan, Hongwei Han, Lijun Zhang, and Yinhua Zhou. "Chlorine-Incorporation-Induced Formation of the Layered Phase for Antimony-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 3, 1019-1027.

189) Riming Nie, Aarti Mehta, Byung-wook Park, Hyoung-Woo Kwon, Jino Im, and Sang Il Seok. "Mixed Sulfur and Iodide-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 3, 872-875.

190) Sergey A. Adonin, Lyubov A. Frolova, Maxim N. Sokolov, Gennady V. Shilov, Denis V. Korchagin, Vladimir P. Fedin, Sergey M. Aldoshin, Keith J. Stevenson, and Pavel A. Troshin. "Antimony (V) Complex Halides: Lead-Free Perovskite-Like Materials for Hybrid Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1701140.

191) Min Chen, Ming-Gang Ju, Alexander D. Carl, Yingxia Zong, Ronald L. Grimm, Jiajun Gu, Xiao Cheng Zeng, Yuanyuan Zhou, and Nitin P. Padture. "Cesium Titanium (IV) Bromide Thin Films Based Stable Lead-free Perovskite Solar Cells". *Joule* (2018), 2, 3, 558-570.

192) Annalise E. Maughan, Alex M. Ganose, David O. Scanlon, and James R. Neilson. "Perspectives and Design Principles of Vacancy-Ordered Double Perovskite Halide Semiconductors". *Chem. Mater.* (2019), 31, 4, 1184-1195.

193) Dibyashree Koushik, Wiljan J. H. Verhees, Yinghuan Kuang, Sjoerd Veenstra, Dong Zhang, Marcel A. Verheijen, Mariadriana Creatore and Ruud E. I. Schropp. "High-efficiency humidity-stable planar perovskite solar cells based on atomic layer architecture". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 91-100.

194) Tracy H. Schloemer, Jeffrey A. Christians, Joseph M. Luther and Alan Sellinger. "Doping strategies for small molecule organic hole-transport materials: impacts on perovskite solar cell performance and stability". *Chem. Sci.* (2019), 10, 1904-1935.

195) Jin Hyuck Heo, Hye Ji Han, Dasom Kim, Tae Kyu Ahn and Sang Hyuk Im. "Hysteresis-less inverted $CH_3NH_3PbI_3$ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency". *Energy Environ. Sci.* (2015), 8, 1602-1608.

196) Ajay Kumar Jena, Ashish Kulkarni, and Tsutomu Miyasaka. "Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects". *Chem. Rev.* (2019), 119, 5, 3036-3103.

197) Guiying Xu, Pengqing Bi, Shuhui Wang, Rongming Xue, Jingwen Zhang, Haiyang Chen, Weijie Chen, Xiaotao Hao, Yaowen Li, and Yongfang Li. "Integrating Ultrathin Bulk-Heterojunction Organic Semiconductor Intermediary for High-Performance Low-Bandgap Perovskite Solar Cells with Low Energy Loss". *Adv. Funct. Mater.* (2018), 28, 1804427.

198) Timothy D. Siegler, Daniel W. Houck, Shin Hum Cho, Delia J. Milliron, and Brian A. Korgel. "Bismuth Enhances the Stability of $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI) Perovskite under High Humidity". *J. Phys. Chem. C* (2019), 123, 1, 963-970.

199) Yanqiang Hu, Ting Qiu, Fan Bai, Xiaoliang Miao and Shufang Zhang. "Enhancing moisture-tolerance and photovoltaic performances of $FAPbI_3$ by bismuth incorporation". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 25258-25265.

200) Shun-Hsiang Chan, Ming-Chung Wu, Kun-Mu Lee, Wei-Cheng Chen, Tzu-Hao Lin and Wei-Fang Su. "Enhancing perovskite solar cell performance and stability by doping barium in methylammonium lead halide". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 18044-18052.

201) Qiong Wang, Nga Phung, Diego Di Girolamo, Paola Vivo and Antonio Abate. "Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2019), 12, 865-886.

202) Ziran Zhao, Feidan Gu, Haixia Rao, Senyun Ye, Zhiwei Liu, Zuqiang Bian, and Chunhui Huang. "Metal Halide Perovskite Materials for Solar Cells with Long-Term Stability". *Adv. Energy Mater.* (2019), 9, 1802671.

203) Gregor Kieslich, Shijing Sun and Anthony K. Cheetham. "Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog". *Chem. Sci.* (2014), 5, 4712-4715.

204) Juan-Pablo Correa-Baena, Michael Saliba, Tonio Buonassisi, Michael Grätzel, Antonio Abate, Wolfgang Tress, Anders Hagfeldt. "Promises and challenges of perovskite solar cells". *Science* (2017), 358, 6364, 739-744.

205) Farzaneh Arabpour Roghabadi, MaryamAlidaei, Seyede Maryam Mousavi, Tahereh Ashjari, Ali Shokrolahzadeh Tehrani, Vahid Ahmadi and Seyed Mojtaba Sadrameli. "Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX_3 to 2D Ruddlesden–Popper perovskite absorbers". *J. Mater. Chem. A* (2019), 7, 5898-5933.

206) Woon Seok Yang, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, Sang Il Seok. "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange". *Science* (2015), 348, 6240, 1234-1237.

207) Pengyang Wang, Xingwang Zhang, Yuqin Zhou, Qi Jiang, Qiufeng Ye, Zema Chu, Xingxing Li, Xiaolei Yang, Zhigang Yin & Jingbi You. "Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells". *Nature Communications* (2018), 9, Article number: 2225.

208) Yue Chang, Li Wang, Jiliang Zhang, Zhongmin Zhou, Chongwen Li, Bingbing Chen, Lioz Etgar, Guanglei Cui and Shuping Pang. "CH_3NH_2 gas induced (110) preferred cesiumcontaining perovskite films with reduced PbI_6 octahedron distortion and enhanced moisture stability". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, 4803-4808.

209) Seongrok Seo, Seonghwa Jeong, Changdeuck Bae, Nam-Gyu Park, and Hyunjung Shin. "Perovskite Solar Cells with Inorganic Electron- and Hole-Transport Layers Exhibiting Long-Term (≈500 h) Stability at 85 °C under Continuous 1 Sun Illumination in Ambient Air". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1801010.

210) Feng Shao, Peng Qin, Dong Wang, Guoqing Zhang, Bo Wu, Jianqiao He, Wei Peng, Tze Chien Sum, Deliang Wang, and Fuqiang Huang. "Enhanced Photovoltaic Performance and Thermal Stability of $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite through Lattice Symmetrization". *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019), 11, 1, 740-746.

211) Alexander D. Jodlowski, Cristina Roldán-Carmona, Giulia Grancini, Manuel Salado, Maryline Ralaiarisoa, Shahzada Ahmad, Norbert Koch, Luis Camacho, Gustavo de Miguel and Mohammad Khaja Nazeeruddin. "Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells". *Nature Energy* (2017), 2, 972-979.

212) Azat F. Akbulatov, Lyubov A. Frolova, Denis V. Anokhin, Kirill L. Gerasimov, Nadezhda N. Dremova and Pavel A. Troshin. "Hydrazinium-loaded perovskite solar cells with enhanced performance and stability". *J. Mater. Chem. A* (2016), 4, 18378-18382.

213) Norman Pellet, Peng Gao, Giuliano Gregori, Tae-Youl Yang, Mohammad K. Nazeeruddin, Joachim Maier, and Michael Grätzel. "Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting". *Angew. Chem. Int. Ed.* (2014), 53, 3151-3157.

214) Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo & Sang Il Seok. "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells". *Nature* (2015), 517, 476-480. 215) Yicheng Zhao, Hairen Tan, Haifeng Yuan, Zhenyu Yang , James Z. Fan, Junghwan Kim, Oleksandr Voznyy, Xiwen Gong, Li Na Quan, Chih Shan Tan, Johan Hofkens, Dapeng Yu, Qing Zhao & Edward H. Sargent. "Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells". *Nature Communications* (2018), 9, Article number: 1607.

216) Michael Grätzel. "The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells". *Acc. Chem. Res.* (2017), 50, 3, 487-491.

217) Michael Saliba, Taisuke Matsui, Konrad Domanski, Ji-Youn Seo, Amita Ummadisingu, Shaik M. Zakeeruddin, Juan-Pablo Correa-Baena, Wolfgang R. Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel. "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance". *Science* (2016), 354, 6309, 206-209.

218) Ji-Youn Seo, Hui-Seon Kim, Seckin Akin, Marko Stojanovic, Elfriede Simon, Maximilian Fleischer, Anders Hagfeldt, Shaik M. Zakeeruddin and Michael Grätzel. "Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 2985-2992.

219) Dominik J. Kubicki, Daniel Prochowicz, Albert Hofstetter, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, and Lyndon Emsley. "Phase Segregation in Cs-, Rb- and K-Doped Mixed-Cation $(MA)_x(FA)_{1-x}PbI_3$ Hybrid Perovskites from Solid-State NMR". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 40, 14173-14180.

220) Silver-Hamill Turren-Cruz, Anders Hagfeldt, Michael Saliba. "Methylammonium-free, high-performance and stable perovskite solar cells on a planar architecture". *Science* (2018), 362, 6413, 449-453.

221) Jaume-Adria Alberola-Borras, Rosario Vidal and Ivan Mora-Sero. "Evaluation of multiple cation/anion perovskite solar cells through life cycle assessment". *Sustainable Energy Fuels* (2018), 2, 1600-1609.

222) Ian C. Smith, Eric T. Hoke, Diego Solis-Ibarra, Michael D. McGehee, and Hemamala I. Karunadasa. "A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability". *Angew. Chem.* (2014), 126, 11414-11417.

223) Duyen H. Cao, Constantinos C. Stoumpos, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp, and Mercouri G. Kanatzidis. "2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications". *J. Am. Chem. Soc.* (2015), 137, 24, 7843-7850.

224) Yani Chen, Yong Sun, Jiajun Peng, Junhui Tang, Kaibo Zheng, and Ziqi Liang. "2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics". *Adv. Mater.* (2017), 1703487.

225) Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Constantinos C. Stoumpos, Reza Asadpour, Boris Harutyunyan, Amanda J. Neukirch, Rafael Verduzco, Jared J. Crochet, Sergei Tretiak, Laurent Pedesseau, Jacky Even, Muhammad A. Alam, Gautam Gupta, Jun Lou, Pulickel M. Ajayan, Michael J. Bedzyk, Mercouri G. Kanatzidis & Aditya D. Mohite. "High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells". *Nature* (2016), 536, 312-316.

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

227) Alexander Z. Chen, Michelle Shiu, Xiaoyu Deng, Mustafa Mahmoud, Depei Zhang, Benjamin J. Foley, Seung-Hun Lee, Gaurav Giri, and Joshua J. Choi. "Understanding the Formation of Vertical Orientation in Two-dimensional Metal Halide Perovskite Thin Films". *Chem. Mater.* (2019), 31, 4, 1336-1343.

228) Xu Zhang, Xiaodong Ren, Bin Liu, Rahim Munir, Xuejie Zhu, Dong Yang, Jianbo Li, Yucheng Liu, Detlef-M. Smilgies, Ruipeng Li, Zhou Yang, Tianqi Niu, Xiuli Wang, Aram Amassian, Kui Zhao and Shengzhong (Frank) Liu. "Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 2095-2102.

229) Jian Qing, Xiao-Ke Liu, Mingjie Li, Feng Liu, Zhongcheng Yuan, Elizaveta Tiukalova, Zhibo Yan, Martial Duchamp, Shi Chen, Yuming Wang, Sai Bai, Jun-Ming Liu, Henry J. Snaith, Chun-Sing Lee, Tze Chien Sum, and Feng Gao. "Aligned and Graded Type-II Ruddlesden–Popper Perovskite Films for Efficient Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* (2018), 8, 1800185.

230) Jiehuan Chen, Xiaomei Lian, Yingzhu Zhang, Weitao Yang, Jun Li, Minchao Qin, Xinhui Lu, Gang Wu and Hongzheng Chen. "Interfacial engineering enables high efficiency with a high open-circuit voltage above 1.23 V in 2D perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 18010-18017.

231) Ning Zhou, Yiheng Shen, Liang Li, Shunquan Tan, Na Liu, Guanhaojie Zheng, Qi Chen, and Huanping Zhou. "Exploration of Crystallization Kinetics in Quasi Two-Dimensional Perovskite and High Performance Solar Cells". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 1, 459-465.

232) Chan Myae Myae Soe, Constantinos C. Stoumpos, Mikaël Kepenekian, Boubacar Traoré, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Binghao Wang, Claudine Katan, Ram Seshadri, Aditya D. Mohite, Jacky Even, Tobin J. Marks, and Mercouri G. Kanatzidis. "New Type of 2D Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space, $(C(NH_2)_3)(CH_3NH_3)_nPb_nI3_{n+1}$: Structure, Properties, and Photovoltaic Performance". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 45, 16297-16309.

233) Chunqing Ma, Ming-Fai Lo and Chun-Sing Lee. "A simple method for phase control in two-dimensional perovskite solar cells". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 18871-18876.

234) Chunqing Ma, Dong Shen, Tsz-Wai Ng, Ming-Fai Lo, and Chun-Sing Lee. "2D Perovskites with Short Interlayer Distance for High-Performance Solar Cell Application". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1800710.

235) Hongtao Lai, Bin Kan, Tingting Liu, Nan Zheng, Zengqi Xie, Tong Zhou, Xiangjian Wan, Xiaodan Zhang, Yongsheng Liu, and Yongsheng Chen. "Two-Dimensional Ruddlesden−Popper Perovskite with Nanorodlike Morphology for Solar Cells with Efficiency Exceeding 15%". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 37, 11639-11646.

236) Kai Yao, Xiaofeng Wang, Yun-xiang Xu, Fan Li, and Lang Zhou. "Multilayered Perovskite Materials Based on Polymeric-Ammonium Cations for Stable Large-Area Solar Cell". *Chem. Mater.* (2016), 28, 9, 3131-3138.

237) Xuejie Zhu,a Zhuo Xu, Shengnan Zuo, Jiangshan Feng, Ziyu Wang, Xiaorong Zhang, Kui Zhao, Jian Zhang, Hairui Liu, Shashank Priya, Shengzhong Frank Liu and Dong Yang. "Vapor-fumigation for record efficiency two-dimensional perovskite solar cells with superior stability". *Energy Environ. Sci.* (2018), 11, 3349-3357.

238) Hong Zhang, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Wallace C. H. Choy. "Perovskite Photovoltaics: The Significant Role of Ligands in Film Formation, Passivation, and Stability". *Adv. Mater.* (2019), 31, 1805702.

239) Ranyun Wu, Jianjian Yao, Siliang Wang, Xiaowen Zhou, Qiang Wang, Liang Gao, Weisheng Ding, Xin Dang, and Wei Zeng. "Ultracompact, Well-Packed Perovskite Flat Crystals: Preparation and Application in Planar Solar Cells with High Efficiency and Humidity Tolerance". *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019), accepted. DOI: 10.1021/acsami.8b17300.

240) Qi Wang, Bo Chen, Ye Liu, Yehao Deng, Yang Bai, Qingfeng Dong and Jinsong Huang. "Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films". *Energy Environ. Sci.* (2017), 10, 516-522.

241) Mojtaba Abdi-Jalebi, Zahra Andaji-Garmaroudi, Stefania Cacovich, Camille Stavrakas, Bertrand Philippe, Johannes M. Richter, Mejd Alsari, Edward P. Booker, Eline M. Hutter, Andrew J. Pearson, Samuele Lilliu, Tom J. Savenije, Hakan Rensmo, Giorgio Divitini, Caterina Ducati, Richard H. Friend & Samuel D. Stranks. "Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation". *Nature* (2018), 555, 497-501.

242) Yihua Chen, Nengxu Li, Ligang Wang, Liang Li, Ziqi Xu, Haoyang Jiao, Pengfei Liu, Cheng Zhu, Huachao Zai, Mingzi Sun, Wei Zou, Shuai Zhang, Guichuan Xing, Xinfeng Liu, Jianpu Wang, Dongdong Li, Bolong Huang, Qi Chen & Huanping Zhou. "Impacts of alkaline on the defects property and crystallization kinetics in perovskite solar cells". *Nature Communications* (2019), 10, Article number: 1112.

243) Anurag Krishna, Sébastien Gottis, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Frédéric Sauvage. "Mixed Dimensional 2D/3D Hybrid Perovskite Absorbers: The Future of Perovskite Solar Cells?". *Adv. Funct. Mater.* (2019), 29, 1806482.

244) Rafael Quintero-Bermudez, Aryeh Gold-Parker, Andrew H. Proppe, Rahim Munir, Zhenyu Yang, Shana O. Kelley, Aram Amassian, Michael F. Toney and Edward H. Sargent. "Compositional and orientational control in metal halide perovskites of reduced dimensionality". *Nature Materials* (2018), 17, 900-907.

245) Yani Chen, Shuang Yu, Yong Sun, and Ziqi Liang. "Phase Engineering in Quasi-2D Ruddlesden−Popper Perovskites". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 2627-2631.

246) Ting Qiu, Yanqiang Hu, Fan Bai, Xiaoliang Miao and Shufang Zhang. "Improved performance and stability of perovskite solar cells by incorporating gamma-aminobutyric acid in $CH_3NH_3PbI_3$". *J. Mater. Chem. A* (2018), 6, 12370-12379.

247) Rong Yang, Renzhi Li, Yu Cao, Yingqiang Wei, Yanfeng Miao, Wen Liang Tan, Xuechen Jiao, Hong Chen, Liangdong Zhang, Qing Chen, Huotian Zhang, Wei Zou, Yuming Wang, Ming Yang, Chang Yi, Nana Wang, Feng Gao, Christopher R. McNeill, Tianshi Qin, Jianpu Wang, and Wei Huang. "Oriented Quasi-2D Perovskites for High Performance Optoelectronic Devices". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1804771.

248) Pengwei Li, Yiqiang Zhang, Chao Liang, Guichuan Xing, Xiaolong Liu, Fengyu Li, Xiaotao Liu, Xiaotian Hu, Guosheng Shao, and Yanlin Song. "Phase Pure 2D Perovskite for High-Performance 2D–3D Heterostructured Perovskite Solar Cells". *Adv. Mater.* (2018), 30, 1805323.

249) Ioannis Spanopoulos, Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Emily C. Schueller, Oleg Y. Kontsevoi, Ram Seshadri, and Mercouri G. Kanatzidis. "Unraveling the Chemical Nature of the 3D "Hollow" Hybrid Halide Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2018), 140, 17, 5728-5742.

250) Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Menghua Zhu, Lingling Mao, Ioannis Spanopoulos, Jian Liu, Oleg Y. Kontsevoi, Michelle Chen, Debajit Sarma, Yongbo Zhang, Michael R. Wasielewski, Mercouri G. Kanatzidis. "Enhanced photovoltaic performance and stability with a new type of hollow 3D perovskite {en}$FASnI_3$". *Science Advances* (2017), 3, 8, e1701293.

251) Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Ioannis Spanopoulos, Lingling Mao, Michelle Chen, Michael R. Wasielewski, and Mercouri G. Kanatzidis. "Efficient Lead-Free Solar Cells Based on Hollow {en}$MASnI_3$ Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2017), 139, 41, 14800-14806.

252) Weijun Ke, Constantinos C. Stoumpos, Ioannis Spanopoulos, Michelle Chen, Michael R. Wasielewski, and Mercouri G. Kanatzidis. "Diammonium Cations in the $FASnI_3$ Perovskite Structure Lead to Lower Dark Currents and More Efficient Solar Cells". *ACS Energy Lett.* (2018), 3, 1470-1476.

253) Antonin Leblanc, Nicolas Mercier, Magali Allain, Jens Dittmer, Vincent Fernandez, and Thierry Pauporté. "Lead- and Iodide-Deficient $(CH_3NH_3)PbI_3$ (d-MAPI): The Bridge between 2D and 3D Hybrid Perovskites". *Angew. Chem.* (2017), 129, 16283-16288.

254) Co-inventeurs: MERCIER Nicolas, LEBLANC Antonin, PAUPORTE Thierry. Brevet CRO BFF 17P0180 projet (1) du 14 mars 2017 déposant SATT OUEST VALORISATION - Réf client : DV3293

255) Nicolas Mercier, Sylvain Poiroux, Amédée Riou, and Patrick Batail. "Unique Hydrogen Bonding Correlating with a Reduced Band Gap and Phase Transition in the Hybrid Perovskites $(HO(CH_2)_2NH_3)_2PbX_4$ (X = I, Br)". *Inorg. Chem.* (2004), 43, 8361-8366.

256) J. Even, L. Pedesseau, Claudine Katan. "Theoretical insights into multibandgap hybrid perovskites for photovoltaic applications". Proceedings Volume 9140, Photonics for Solar Energy Systems V; 91400Y (2014) Event: SPIE Photonics Europe, 2014, Brussels, Belgium. https://doi.org/10.1117/12.2052375.

257) Jacky Even, Laurent Pedesseau, Jean-Marc Jancu, and Claudine Katan. "Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications". J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 2999-3005.

258) Antonin Leblanc, Nicolas Mercier, Magali Allain, Jens Dittmer, Thierry Pauporte, Vincent Fernandez, Florent Boucher, Mikaël Kepenekian, and Claudine Katan. "Enhanced Stability and Bangap Tuning of α-$[HC(NH_2)_2]PbI_3$ Hybrid Perovskite by Large Cation Integration.". *ACS Appl. Mater*. Interfaces, Just Accepted Manuscript, May 13, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b00210

259) Sateesh Prathapani, Divya Choudhary, Sudhanshu Mallick, Parag Bhargava and Aswani Yella. "Experimental evaluation of room temperature crystallization and phase evolution of hybrid perovskite materials". *CrystEngComm* (2017), 19, 3834-3843.

260) Christina Kohrt, Anke Spannenberg and Thomas Werner. "2-Hydroxyethylammonium iodide". *Acta Cryst.* (2014), E70, o628. DOI : 10.1107/S1600536814009581.

261) Mark T. Weller, Oliver J. Weber, Jarvist M. Frost, and Aron Walsh. "Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α-$[HC(NH_2)_2]PbI_3$, at 298 K". *J. Phys. Chem. Lett.* (2015), 6, 3209-3212.

262) Victoria C. A. Taylor, Devendra Tiwari, Marta Duchi, Paul M. Donaldson, Ian P. Clark, David J. Fermin, and Thomas A. A. Oliver. "Investigating the Role of the Organic Cation in Formamidinium Lead Iodide Perovskite Using Ultrafast Spectroscopy". *J. Phys. Chem. Lett.* (2018), 9, 895-901.

263) Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Christopher Menelaou, Michael B. Johnston, Laura M. Herz and Henry J. Snaith. "Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells". *Energy Environ. Sci.* (2014), 7, 982-988.

264) José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-Portal. "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation". *J. Phys. Condens. Matter.* (2002), 14, 2745-2779. ANNEXE

265) Emilio Artacho, E Anglada, O Diéguez, J D Gale, A García, J Junquera, R M Martin, P Ordejón, J M Pruneda, D Sánchez-Portal and J M Soler. "The SIESTA method; developments and applicability". *J. Phys.: Condens. Matter.* (2008), 20, 064208. ANNEXE

266) Yingkai Zhang and Weitao Yang. "Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”". *Phys. Rev. Lett.* (1998), 80, 890. ANNEXE

267) N. Troullier and José Luís Martins. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations". *Phys. Rev. B.* (1991), 43, 1993-2006. ANNEXE

268) E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, J. M. Soler. "Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems". *Phys. Stat. Sol. (b)* (1999), 215, 809-817. ANNEXE

269) L Fernández-Seivane, M A Oliveira, S Sanvito and J Ferrer. "On-site approximation for spin–orbit coupling in linear combination of atomic orbitals density functional methods". *J. Phys.: Condens. Matter.* (2006), 18, 7999-8013. ANNEXE

270) Irina R. Pala and Stephanie L. Brock. "ZnS Nanoparticle Gels for Remediation of Pb^{2+} and Hg^{2+} Polluted Water". *Appl. Mater. Interfaces* (2012), 4, 2160-2167.

271) Ruihao Chen, Jing Cao, Yuan Duan, Yong Hui, Tracy T Chuong, Daohui Ou, Faming Han, Fangwen Cheng, Xiaofeng Huang, Binghui Wu, and Nanfeng Zheng. "High-Efficiency, Hysteresis-Less, UV-Stable Perovskite Solar Cells with Cascade ZnO–ZnS Electron Transport Layer". *J. Am. Chem. Soc.* (2019), 141, 1, 541-547.

272) Lili Gao, Sheng Huang, Lin Chen, Xiaolei Li, Bin Ding, Shiyu Huang, and Guanjun Yang. "Excellent Stability of Perovskite Solar Cells by Passivation Engineering". *Sol. RRL* (2018), 2, 1800088.

273) Xiaojuan Zhao, Shuangshuang Liu, Haitao Zhang, Sheng-Yung Chang, Wenchao Huang, Bowen Zhu, Yan Shen, Cai Shen, Deyu Wang, Yang Yang, and Mingkui Wang. "20% Efficient Perovskite Solar Cells with 2D Electron Transporting Layer". *Adv. Funct. Mater.* (2019), 29, 1805168.

274) Cheng-Min Tsai, Yu-Pei Lin, Murali Krishna Pola, Sudhakar Narra, Efat Jokar, Yaw-Wen Yang, and Eric Wei-Guang Diau. "Control of Crystal Structures and Optical Properties with Hybrid Formamidinium and 2-Hydroxyethylammonium Cations for Mesoscopic Carbon-Electrode Tin-Based Perovskite Solar Cells". *ACS Energy Lett* (2018), 3, 9, 2077-2085.

ANNEXES

Annexe 1: Préparation de l'iodure de méthylammonium (MAI).....p 179
Annexe 2: Préparation de l'iodure d'hydroxyéthylammonium (HEAI).....p 179
Annexe 3: Appareils de diffraction des rayons X utilisés (sur monocristal et sur poudres).....p 179
Annexe 4: Données cristallographiques du monocristal *d*-MAPI (x = 0,18).....p 180
Annexe 5: Affinement des profils des diffractogrammes des poudres précipitées MAPI et *d*-MAPI **1**-**5**.....p 181-182
Annexe 6: Superposition des diffractogrammes des films et des poudres de MAPI et *d*-MAPI **1**-**5**.....p 183
Annexe 7: Appareil d'analyse spectroscopique des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....p 183
Annexe 8: Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres précipitées MAPI et *d*-MAPI **1**-**5**.....p 184-185
Annexe 9: RMN à l'état solide, appareillage et détails expérimentaux.....p 186
Annexe 10: Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), appareillage et paramètres.....p 186
Annexe 11: Protocole de fabrication des PSCs MAPI et *d*-MAPI **1**-**3**.....p 186-187
Annexe 12: Liste des produits chimiques utilisés pour les synthèses des cristaux, des poudres précipitées, et des films minces de α-FAPI, α-$Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$, *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$, HEAI, et TEAI.....p 187
Annexe 13: Préparation de l'iodure de thioéthylammonium (TEAI).....p 188
Annexe 14: Données cristallographiques du monocristal *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ (x = 0,104).....p 188
Annexe 15: Données cristallographiques du monocristal HEAI.....p 189
Annexe 16: Données cristallographiques du monocristal TEAI.....p 189
Annexe 17: Diffractogrammes de la poudre précipitée et théorique du δ-FAPI.....p 190
Annexe 18: Diffractogrammes de la poudre et théorique du α-FAPI.....p 190
Annexe 19: Diffractogrammes de la poudre, théorique, et du film mince α-FAPI.....p 191
Annexe 20: Diffractogrammes des poudres et films minces $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$, et du théorique *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$.....p 191
Annexe 21: Spectres RMN ^{1}H (solution) avec intégration des poudres α-FAPI, $(HEA)_2PbI_4$, $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{H_{0,15}}$.....p 192-193
Annexe 22: Courbes $HEA^+ = f(x)$ et $FA^+ = f(x)$ des poudres α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$.....p 194
Annexe 23: Spectres RMN ^{1}H en solution du sel TEAI et de la poudre précipitée $\mathbf{T_{0,04}}$.....p 194
Annexe 24: Spectres RMN ^{13}C à l'état solide des poudres $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{T_{0,04}}$ en excitation directe (mode "direct") et en mode "polarisation croisée" (mode "CP").....p 195
Annexe 25: Images des analyses EDX des films α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, $\mathbf{T_{0,04}}$, et $\mathbf{T_{0,13}}$.....p 195
Annexe 26: Images MEB des films α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{T_{0,13}}$.....p 196
Annexe 27: Détails à propos des calculs théoriques.....p 196
Annexe 28: Tableau récapitulatif des énergies de la bande interdite (E_G), de la différence énergétique $E_F - E_{VB}$, et du niveau énergétique de la bande de valence des films $\mathbf{T_{0,04}}$, $\mathbf{T_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{H_{0,15}}$.....p 197
Annexe 29: Tableau récapitulatif des stœchiométries des précurseurs utilisées et comparaison avec les compositions réelles des films $\mathbf{T_{0,04}}$, $\mathbf{T_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{H_{0,15}}$.....p 197
Annexe 30: Spectres XPS des films $\mathbf{T_{0,13}}$ et α-FAPI représentant l'orbitale 1s de l'Azote.....p 198
Annexe 31: Spectres XPS des films $\mathbf{T_{0,13}}$ et α-FAPI représentant l'orbitale 4f du Plomb à t = 0 minute (spectres noirs), et à t = 17 minutes (spectres verts).....p 198
Annexe 32: Protocole de préparation des cristaux, des poudres, et des films *d*-MAPI-$\mathbf{T_x}$.....p 199
Annexe 33: Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres précipitées $\mathbf{T'_{0,03}}$ et $\mathbf{T'_{0,04}}$.....p 199

Annexe 34: Résultats des analyses élémentaires (Pb, I, S, N, C, et H) des poudres **T'$_{0,03}$** et **T'$_{0,04}$**.....p 200
Annexe 35: Conditions de préparation des cristaux, des poudres, et des films *d*-MAPI-**F$_x$**.....p 200-201
Annexe 36: RMN ^{1}H en solution des poudres **F4**, **F8**, et **F12**.....p 201-202
Annexe 37: Diffractogrammes des films MAPI, *d*-MAPI-**F$_x$** (stœchiométries 2/3/3, précurseurs FEAI/MAI/PbI_2), et du substrat FTO. Une photographie du film *d*-MAPI-**F$_x$** (2/3/3) est également visible.....p 203
Annexe 38: Conditions de préparation des cristaux, des poudres, et des films *d*-α-FAPI-**F$_x$**.....p 203-204
Annexe 39: Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres **F'12** et **F'16**.....p 204-205
Annexe 40: Photographies et diffractogrammes des films α-FAPI et *d*-α-FAPI-**F$_x$** (deux stœchiométries différentes des précurseurs FEAI/FAI/PbI_2).....p 205
Annexe 41: Détails concernant la synthèse des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.....p 206
Annexe 42: Données cristallographiques du composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.....p 206
Annexe 43: Diffractogramme théorique et expérimental (cristaux broyés) du $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.....p 207
Annexe 44: Spectre RMN ^{1}H en solution des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.....p 207
Annexe 45: Analyse thermogravimétrique des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.....p 208
Annexe 46: Préparation du sel $DicI_2$, ainsi que des cristaux et des poudres *d*-MAPI-**D$_x$** et *d*-α-FAPI-**D$_x$**.....p 208-210
Annexe 47: Diffractogrammes des cristaux *d*-MAPI-**D$_x$** et du MAPI.....p 210
Annexe 48: Spectre RMN ^{1}H en solution du Diiodure du dication Dic^{2+} (sel $DicI_2$).....p 211
Annexe 49: Données cristallographiques et projection de la structure du sel $DicI_2$.....p 211
Annexe 50: Diffractogrammes théorique et expérimental du sel $DicI_2$.....p 212
Annexe 51: Photographie des poudres précipitées MAPI, α-FAPI, **D$_{0,05}$**, **D$_{0,07}$**, **D$_{0,08}$**, **D'$_{0,02}$**, **D'$_{0,04}$**, et **D'$_{0,07}$**.....p 212
Annexe 52: Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres **D$_{0,05}$**, **D$_{0,07}$**, **D$_{0,08}$**, **D'$_{0,02}$**, **D'$_{0,04}$**, et **D'$_{0,07}$**.....p 212-215
Annexe 53: Résultats des analyses élémentaires (Pb, I, O, N, C, H) des poudres MAPI, **D$_{0,05}$**, **D$_{0,07}$**, et **D$_{0,08}$**.....p 215
Annexe 54: Résultats des analyses élémentaires (Pb, I, O, N, C, H) des poudres α-FAPI, **D'$_{0,02}$**, **D'$_{0,04}$**, et **D'$_{0,07}$**.....p 215
Annexe 55: Diffractogrammes des films MAPI, **D$_{0,06}$**, et **D$_{0,08}$**.....p 216
Annexe 56: Diffractogrammes des films α-FAPI, **D'$_{0,05}$**, et **D'$_{0,07}$**.....p 216
Annexe 57: Courbes Tauc plot des films MAPI, **D$_{0,06}$**, **D$_{0,08}$**, α-FAPI, **D'$_{0,05}$**, et **D'$_{0,07}$**.....p 217
Annexe 58: Photographie des cristaux *d*-$MAPbBr_3$-**H$_x$**.....p 217
Annexe 59: Projection selon l'axe c de la structure du *d*-$FAPbBr_3$-**Hx** (x = 0,20).....p 218
Annexe 60: Projection selon l'axe c de la structure du *d*-$CsPbBr_3$-**Hx** (x = 0,20).....p 218
Annexe 61: Projection selon l'axe c de la structure du *d*-$GuaPbBr_3$-**Hx** (x = 0,20).....p 219
Annexe 62: Projection selon l'axe c de la structure du *d*-$AcPbBr_3$-**Hx** (x = 0,20).....p 219
Annexe 63: Projection selon l'axe c de la structure du *d*-$TAPbBr_3$-**Hx** (x = 0,20).....p 220
Annexe 64: Projection selon l'axe c de la structure du *d*-$MAPbBr_3$-**Tx** (x = 0,20).....p 220

- **Annexe 1**: Préparation de l'iodure de méthylammonium (MAI).

1,2 équivalent molaire d'acide hydroiodique (aqueux, 57% massique) et 1 équivalent molaire de méthylamine (solution aqueuse, 40% massique) sont prélevés séparément puis ajoutés ensemble dans un cristallisoir. Il se produit alors un dégagement gazeux ainsi qu'une augmentation brutale de la température, typique de la réaction acide-base. La solution aqueuse ($H_3C\text{-}NH_3^+,I^-$) résultante est ensuite évaporée sous flux d'azote afin de limiter l'oxydation des Iodures en diode. Après quelques heures à quelques jours, l'évaporation est totale et une poudre blanche, correspondant à l'iodure de méthylammonium $H_3C\text{-}NH_3I$ (MAI), s'est formée. Cette poudre est ensuite lavée plusieurs fois à l'acétate d'éthyle, puis séchée à température ambiante.

- **Annexe 2**: Préparation de l'iodure d'hydroxyéthylammonium (HEAI).

1,2 équivalent molaire d'acide hydroiodique (aqueux, 57% massique) et 1 équivalent molaire d'éthanolamine (liquide à température ambiante) sont prélevés séparément puis ajoutés ensemble dans un cristallisoir. Il se produit alors un dégagement gazeux ainsi qu'une augmentation brutale de la température, typique de la réaction acide-base. La solution aqueuse ($HOCH_2CH_2\text{-}NH_3^+,I^-$) résultante est ensuite évaporée sous flux d'azote afin de limiter l'oxydation des Iodures en diode. Après quelques heures à quelques jours, l'évaporation est totale et une poudre blanche, correspondant à l'iodure d'hydroxyéthylammonium $HOCH_2CH_2\text{-}NH_3I$ (HEAI), s'est formée. Cette poudre est ensuite lavée plusieurs fois à l'acétate d'éthyle, puis séchée à température ambiante.

- **Annexe 3:** Appareils de diffraction des rayons X utilisés (sur monocristal et sur poudres).

Les collections de données de diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal ont été effectuées avec le diffractomètre Agilent Supernova (microsource de radiation au cuivre, λ_{Cu} = 1,54184 Å) ou avec le diffractomètre Kappa CCD (microsource de radiation au Molybdène, λ_{Mo} = 0,71073 Å).
Les mesures DRX sur poudres ont été réalisées avec le diffractomètre D8 Bruker (source de radiation cuivre $K_{\alpha 1,2}$) équipé d'un détecteur à scintillation ou d'un détecteur linéaire VANTEC.

- **Annexe 4:** Données cristallographiques du monocristal *d*-MAPI (x = 0,18).

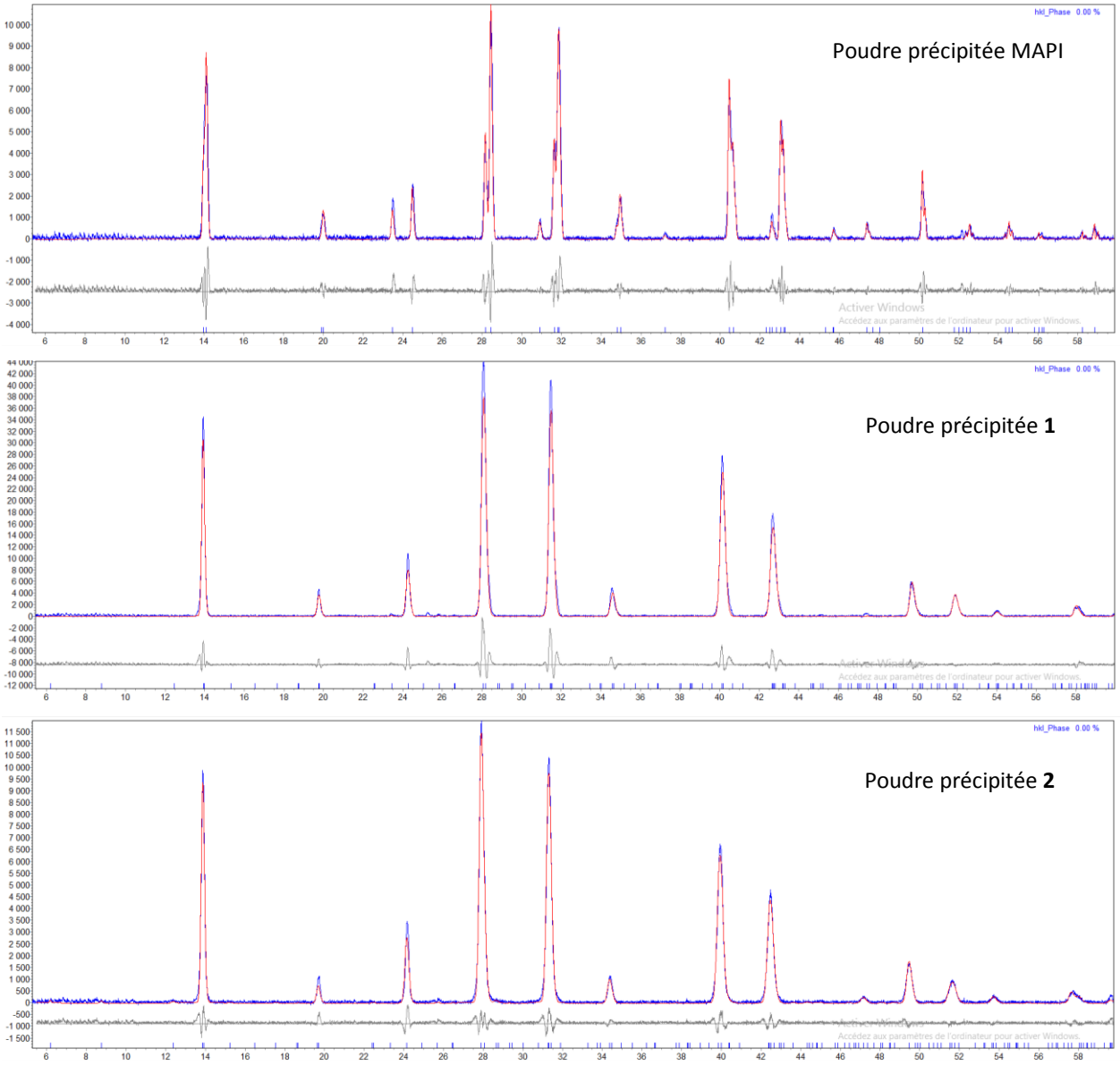
Dans un premier temps, un réseau inorganique Pérovskite principal [Pb_4I_{14}] a été découvert. Ensuite, des ions supplémentaires Pb^{2+} (0; 0; 1/2) et I^- (0; 0; 0) ont été localisés dans les canaux (0; 0; z) du réseau [Pb_4I_{14}], menant à un réseau inorganique final [$Pb_{4.09}I_{14.09}$]. Pour finir, les molécules de méthylammonium (MA^+) et d'hydroxyéthylammonium (HEA^+) n'ont pas pu être modélisées (molécules désordonnées) mais la contribution de diffusion correspondante a été prise en compte par la procédure SQUEEZE / PLATON. Finalement, en accord avec la formulation générale $(HEA)_{3,48x}(MA)_{1-2,48x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$, la composition cristalline $(HEA)_{3.17}(MA)_{2,74}Pb_{4.09}I_{14.09}$ a été définie, laquelle équivaut à $(HEA)_{0.63}(MA)_{0,55}[Pb_{0.82}I_{2.82}]$.

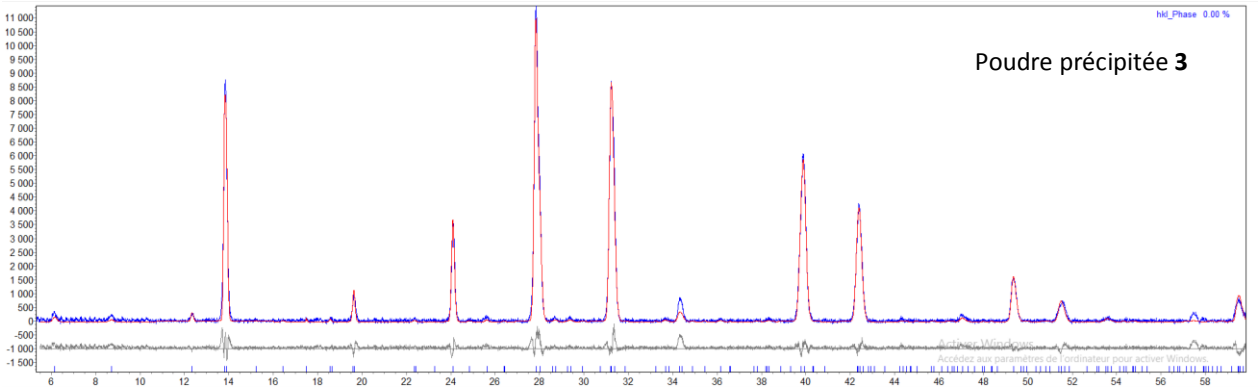
Le fichier CIF a été déposé à la base de données Cambridge sous le **numéro CCDC 1565319**.

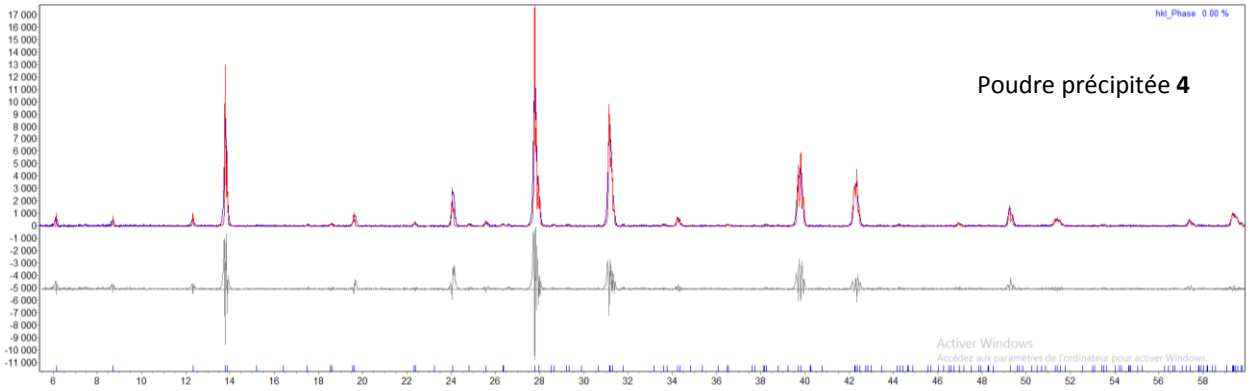
Empirical formula	C9.08 H41.80 I14.09 N5.91 O3.17 Pb4.09
Ou	2.74(C H6 N), 3.17(C2 H8 N O), Pb4.09 I14.09
Formula weight	2920.13
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Tetragonal, P 4/m
Unit cell dimensions	a = 14.3120(10) A alpha = 90 deg. b = 14.3120(10) A beta = 90 deg. c = 6.3656(4) A gamma = 90 deg.
Volume	1303.9(2) A^3
Z, Calculated density	1, 3.719 Mg/m^3
Absorption coefficient	21.523 mm^-1
F(000)	1245
Crystal size	0.251 x 0.045 x 0.034 mm
Theta range for data collection	3.503 to 30.000 deg.
Limiting indices	-20<=h<=20, -20<=k<=20, -8<=l<=8
Reflections collected / unique	81241 / 2043 [R(int) = 0.0677]
Completeness to theta = 30.000	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.481 and 0.182
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2043 / 0 / 33
Goodness-of-fit on F^2	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0924 [1474 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1022
Largest diff. peak and hole	2.032 and -2.278 e.A^-3

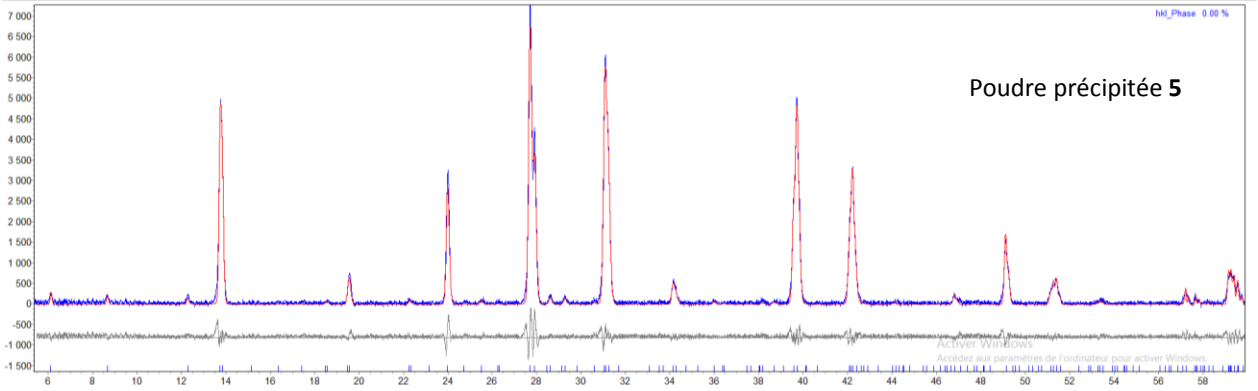
- **Annexe 5:** Affinement des profils des diffractogrammes des poudres précipitées MAPI et *d*-MAPI **1**-**5**.

L'affinement des profils des diffractogrammes a été réalisé via le logiciel TOPAS de Bruker. À noter les paramètres appliqués suivants: "emission CuKA5 berger"; "Background order = 7", "line profile PV_TCHZ".

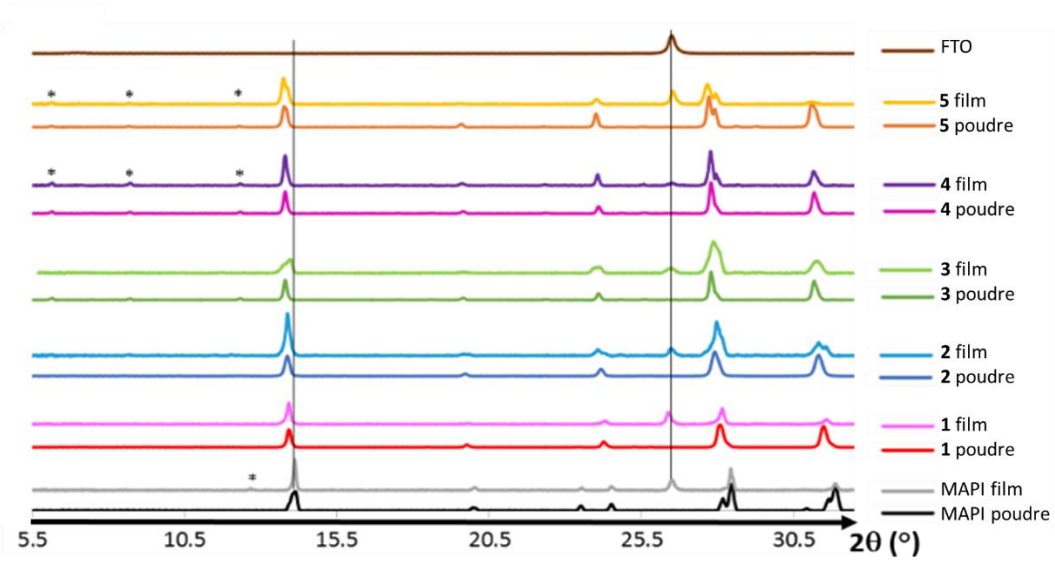



hkl_Phase 0.00 %
Poudre précipitée **3**


hkl_Phase 0.00 %
Poudre précipitée **4**


hkl_Phase 0.00 %
Poudre précipitée **5**

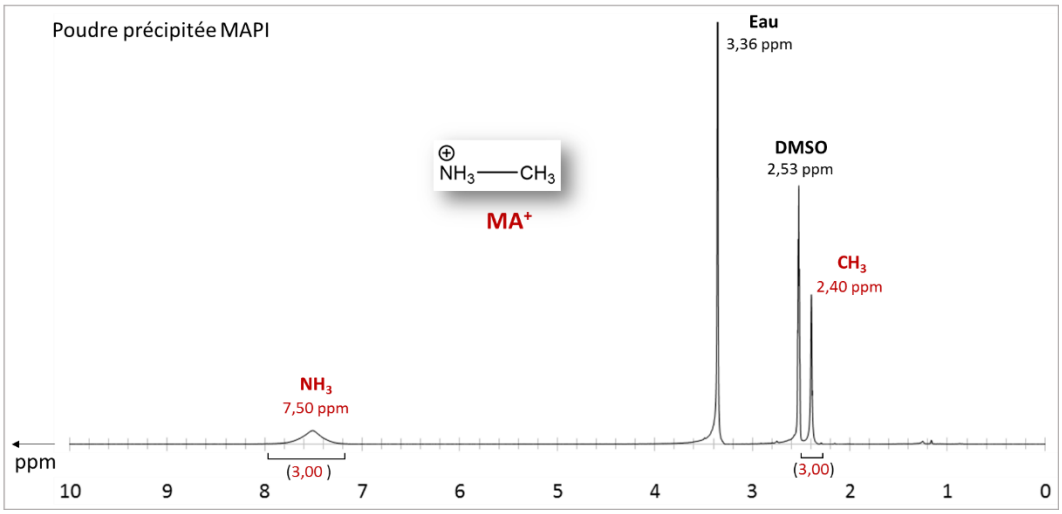
- **Annexe 6:** Superposition des diffractogrammes des films et des poudres de MAPI et *d*-MAPI **1**-**5**.

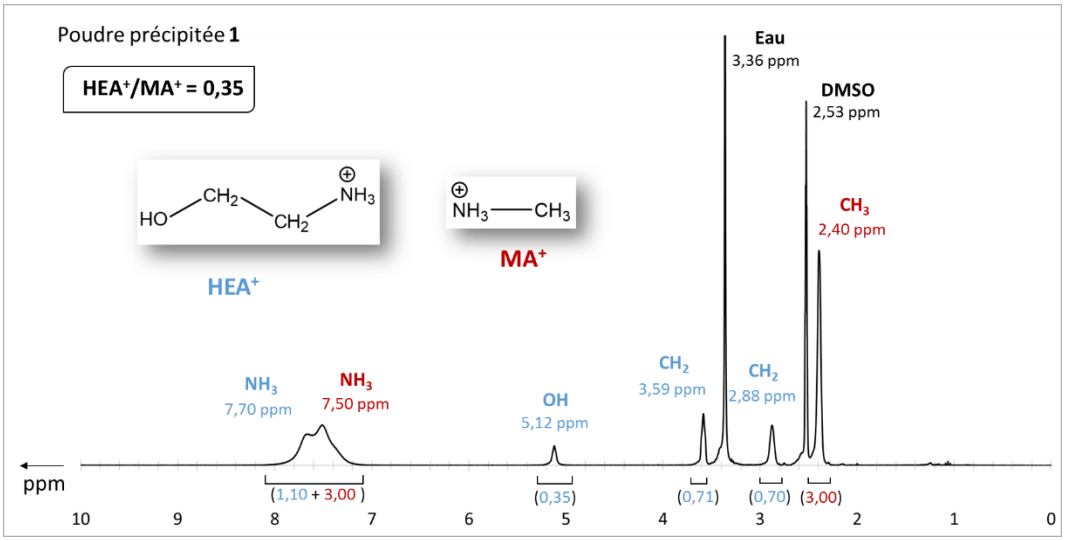


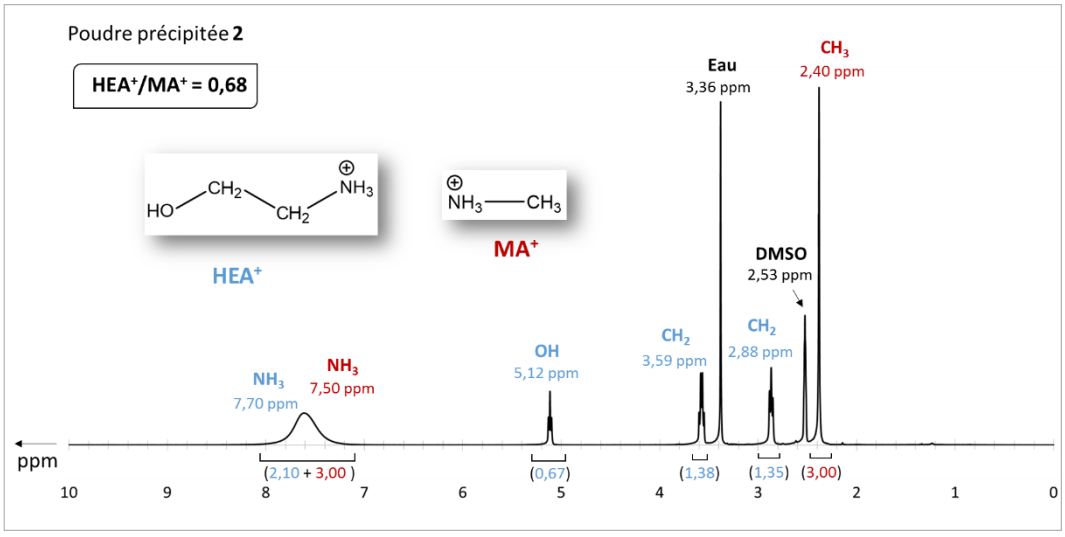
- **Annexe 7:** Appareil d'analyse spectroscopique des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

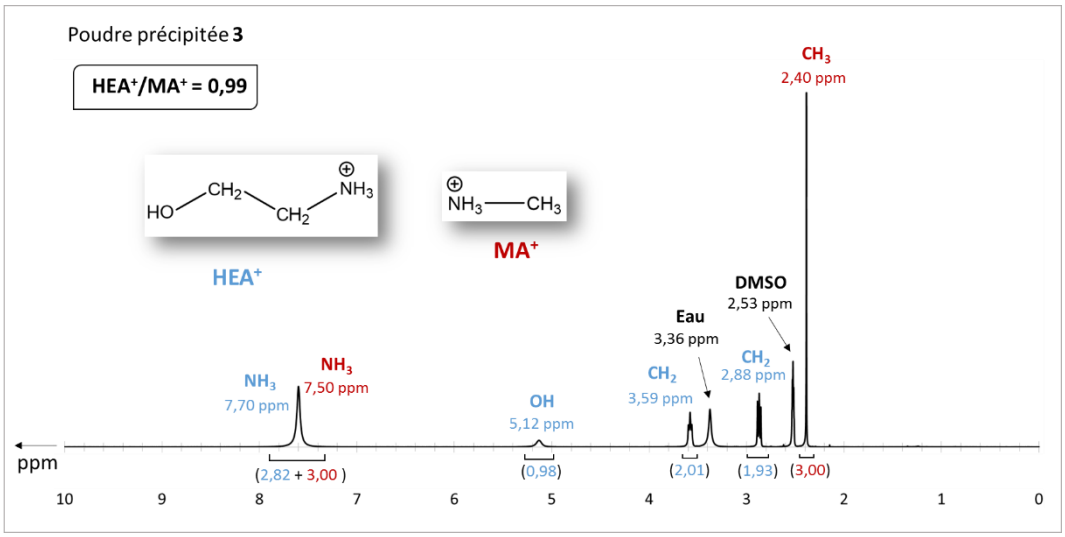
Les mesures EDX ont été effectuées au Service Commun d'Imageries et d'Analyses Microscopiques (SCIAM) d'Angers, avec un microscope électronique Zeiss EVO LS10, équipé d'un système d'analyse EDX Inca de Oxford Instrument. Les échantillons poudres ont été préalablement recouverts d'une couche conductrice de Carbone (épaisseur 3 nm) afin d'éviter l'effet de charge. Les paramètres utilisés pour les mesures EDX ont été les suivants: Intensité = 200 µA; EHT = 20 KV; Diaphragme = 30 µm.

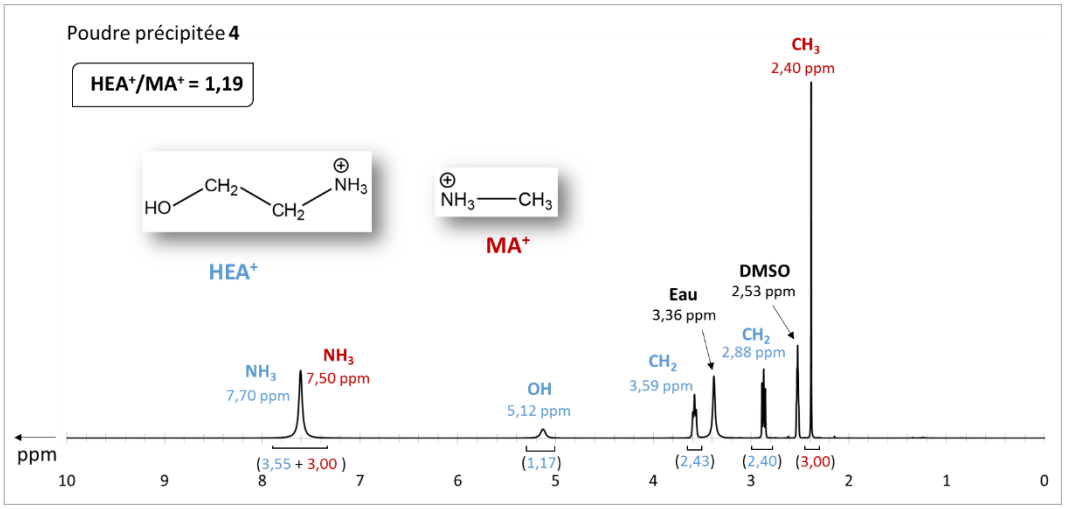
- **Annexe 8:** Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres précipitées MAPI et *d*-MAPI **1**-**5**.

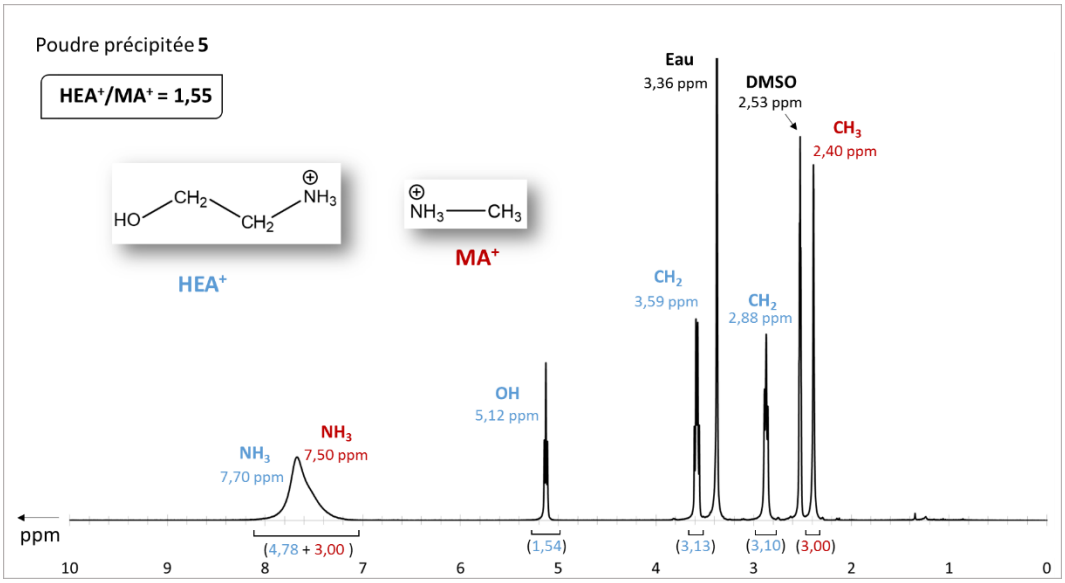







Poudre précipitée 3
HEA+/MA+ = 0,99
HEA+
MA+
CH3
2,40 ppm
DMSO
2,53 ppm
Eau
3,36 ppm
CH2
2,88 ppm
CH2
3,59 ppm
NH3
7,50 ppm
NH3
7,70 ppm
OH
5,12 ppm
ppm
(2,82 + 3,00)
(0,98)
(2,01)
(1,93)
(3,00)
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0


Poudre précipitée 4
HEA+/MA+ = 1,19
HEA+
MA+
CH3
2,40 ppm
DMSO
2,53 ppm
Eau
3,36 ppm
CH2
2,88 ppm
CH2
3,59 ppm
NH3
7,50 ppm
NH3
7,70 ppm
OH
5,12 ppm
ppm
(3,55 + 3,00)
(1,17)
(2,43)
(2,40)
(3,00)
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0


Poudre précipitée 5
HEA+/MA+ = 1,55
HEA+
MA+
Eau
3,36 ppm
DMSO
2,53 ppm
CH3
2,40 ppm
CH2
3,59 ppm
CH2
2,88 ppm
OH
5,12 ppm
NH3
7,50 ppm
NH3
7,70 ppm
ppm
(4,78 + 3,00)
(1,54)
(3,13)
(3,10)
(3,00)
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

- **Annexe 9:** RMN à l'état solide, appareillage et détails expérimentaux.

Les spectres de RMN à l'état solide des poudres précipitées MAPI et **1**-**5** ont été acquis avec un spectromètre WB Bruker Avance III 300 MHz équipé d'une sonde MAS X / H de 4 mm utilisée pour ^{13}C et ^{207}Pb et d'une sonde MAS de 1,3 mm X / H utilisée pour ^{1}H. La fréquence MAS est de 5 kHz pour ^{13}C et ^{207}Pb et de 60 kHz pour ^{1}H.
Les spectres d'excitation directe de ^{13}C ont été acquis au moyen de la séquence DEPTH pour la suppression de l'arrière-plan. 1280 à 3072 numérisations ont été accumulées avec un délai de cycle de 40 secondes. Les expériences de ^{207}Pb ont été réalisées au moyen de la séquence ARING pour la suppression du bruit de fond en présence d'une relaxation très rapide en T2. 512 balayages ont été accumulés avec un délai de cycle de 5 secondes. La plage de déplacement chimique habituelle du ^{207}Pb a été balayée pour rechercher d'autres signaux éventuels. Pour les spectres ^{1}H DEPTH, 128 balayages ont été accumulés avec un délai de cycle de 30 secondes.

- **Annexe 10:** Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), appareillage et paramètres.

Les films minces MAPI et **1**-**5** ont été caractérisés avec un AXIS-Nova possédant une source monochromatique en Aluminium. Pour éviter la dégradation de la surface due à l'exposition à l'air, le temps entre la préparation des films minces et les mesures XPS a été minimisé. Les films minces ont préalablement été recouverts partiellement avec une couche conductrice sur le dessus pour éviter un effet de charge. Le niveau de Fermi de l'instrument a été étalonné en mesurant le niveau de Fermi propre de l'Argent. La surface analysée des films minces est de 300 µm x 700 µm. L'analyse des données a été réalisée à l'aide du logiciel CasaXPS. Les quantifications ont été effectuées en utilisant l'outil Toogard Background avec des sections transversales scofield.

- **Annexe 11:** Protocole de fabrication des PSCs MAPI et *d*-MAPI **1**-**3**.

Les substrats verre/FTO (Tec7, Pilkington) ont été décapés partiellement sur un bord afin d'éviter un futur faux contact entre FTO et l'électrode d'Argent. Ces substrats ont ensuite été nettoyés avec une solution éthanoïque de NaOH concentrée (2,5 mol.L^{-1}). La couche de TiO_2 compact a été préparée par pyrolyse par pulvérisation et la couche de TiO_2 mésoporeux a été déposée par centrifugation en utilisant une pâte de nanoparticules de TiO_2 diluées. La couche de TiO_2 mésoporeux a ensuite été recuite à 500 ° C pendant 30

minutes. Les solutions utilisées pour la centrifugation des films minces MAPI et *d*-MAPI (**1**, **2**, **3**) ont été préparées avec du PbI_2 commercial à 99,9985% (Alfa Aesar), de l'Iodure de méthylammonium (MAI) commercial (Dyesol) et de l'Iodure d'hydroxyéthylammonium (HEAI, synthèse faite au laboratoire, pureté inconnue). Ces trois réactifs ont été dissous dans du DMF anhydre (99,8%, Sigma-Aldrich) ou du DMSO anhydre (99,9%, Sigma Aldrich) avec une concentration en Pb^{2+} de 1,0 $mol.L^{-1}$. Les concentrations en MA^+ et HEA^+ sont définies à partir des stœchiométries 0/1/1 (MAPI), 0,32/0,90/1 (**1**), 0,53/0,78/1 (**2**), 0,69/0,69/1 (**3**) avec HEAI/MAI/PbI_2 respectivement. Les films minces MAPI et **1**-**3** ont été préparés par un procédé de revêtement par centrifugation en une étape à 5000 rpm pendant 30 secondes, avec un égouttage de chlorobenzène (CB) à 15 secondes. La solution de HTM a été préparée par dissolution de 72 mg de Spiro-OMeTAD 99,7% (Borun New Material) dans 1 ml de chlorobenzène anhydre à 99,8% (Sigma-Aldrich). 17,5 µL de solution de sel de lithium de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide (LiTFSI) (520 mg dans 1 mL d'acétonitrile), 28 µL de TBP (tert-butylpyridine) et 6 µL de tris (2-1 H-pyrazol-1-yl -4-tert-butylpyridine) -cobalt (III) -tris (bis- (trifluorométhylsulfonyl) imide) (300 mg dans 1 mL d'acétonitrile) ont ensuite été ajoutés à cette solution Spiro-OMeTAD. La solution résultante a ensuite été appliquée par centrifugation à 4000 rpm pendant 30 secondes au dessus de la couche Pérovskite. Enfin, le dispositif a été complété par évaporation thermique d'un contact arrière en argent de 80-100 nm d'épaisseur sur la couche de Spiro-OMeTAD à une pression de 10−6 mbar. La surface active mesurée du dispositif complet est de 0,071 cm^{-2}. Les courbes I-V ont été enregistrées par un source-mètre numérique Keithley 2410, en utilisant une vitesse de balayage de tension de 0,10 $V.s^{-1}$. Les cellules solaires ont été illuminées avec un simulateur solaire Abet Technology Sun 2000 filtré pour imiter les conditions AM 1,5G.

- **Annexe 12:** Liste des produits chimiques utilisés pour les synthèses des cristaux, des poudres précipitées, et des films minces de α-FAPI, α-$Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$, *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$, HEAI, et TEAI.

Les composés α-FAPI, α-$Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$, *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$, *d*-α-FAPI-$\mathbf{T_x}$, Iodure d'Hydroxyethylammonium (HEAI), et Iodure de Thioethylammonium (TEAI) ont été préparés avec de l'Iodure de Plomb(II) (PbI_2, 99%, Sigma-Aldrich), de l'Iodure de Césium (CsI, Greatcell-Solar), de l'Iodure de Formamidinium (FAI, Greatcell-Solar), d'Ethanolamine ($HOCH_2CH_2NH_2$) purifiée par recristallisation (≥99.5%, Sigma-Aldrich), de Cystéamine ($HSCH_2CH_2NH_2$, 98%, Sigma-Aldrich), d'acide Hydroiodique aqueux (57% massique, stabilisé avec 1.5% d'acide Hypophosphoreux, Alfa Aesar), de Diméthylformamide anhydre (99.8%, Sigma-Aldrich), de Chlorobenzène anhydre (99.8%, Sigma-Aldrich), et d'Acétate d'éthyle pur (Carlo Erba Reagents).

- **Annexe 13:** Préparation de l'iodure de thioéthylammonium (TEAI).

1,2 équivalent molaire d'acide hydroiodique (aqueux, 57% massique) et 1 équivalent molaire de cystéamine sont prélevés séparément puis ajoutés ensemble dans un cristallisoir. Il se produit alors un dégagement gazeux ainsi qu'une augmentation brutale de la température, typique de la réaction acide-base. La solution aqueuse ($HSCH_2CH_2$-NH_3^+,I^-) résultante est ensuite évaporée sous flux d'azote afin de limiter l'oxydation des Iodures en diode. Après quelques heures à quelques jours, l'évaporation est totale et une poudre blanche, correspondant à l'iodure de thioéthylammonium $HSCH_2CH_2$-NH_3I (TEAI), s'est formée. Cette poudre est ensuite lavée plusieurs fois à l'acétate d'éthyle, puis séchée à température ambiante.

- **Annexe 14:** Données cristallographiques du monocristal *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$ (x = 0,104).

La collecte de données a été réalisée à température ambiante à l'aide du diffractomètre Kappa CCD avec source de rayonnement au molybdène. Comme indiqué pour le *d*-MAPI, un réseau inorganique Pérovskite $[Pb_4I_{14}]$ doté de "cavités" en (0; 0; z) a été découvert. Ensuite, des quantités supplémentaires de Pb^{2+} et I^- ont été attribuées dans ces cavités aux coordonnées (0; 0; 1/2) et (0; 0; 0) respectivement. Ces suppléments PbI^+ ont conduit à un réseau inorganique final $[Pb_{4.48}I_{14.48}]$, qui peut également s'écrire $[Pb_{0,896}I_{2,896}]$.

Pour plus de détails, se référer au fichier CIF déposé à la base de données Cambridge sous le **numéro CCDC 1882310**.

```
tetragonal          symmetry cell setting
P 4/m               symmetry space group name
14.471(8)           cell length a
14.471(7)           cell length b
6.448(6)            cell length c
90.00               cell angle alpha
90.00               cell angle beta
90.00               cell angle gamma
1350.2(4)           cell volume
4                   cell formula units Z
293(2)              cell measurement temperature
I14.48 Pb4.48       Empirical formula
I3.62 Pb1.12        chemical formula sum
691.43              chemical formula weight
0.993               diffrn measured fraction theta max
26.00               diffrn reflns theta full
0.992               diffrn measured fraction theta full
1.145               refine diff density max
-1.753              refine diff density min
0.190               refine diff density rms
0.0477              refine ls R factor gt
```

- **Annexe 15:** Données cristallographiques du monocristal HEAI.

L'analyse d'un monocristal de HEAI à 150 Kelvins en utilisant le diffractomètre Agilent Supernova (rayonnement au cuivre - microsource) a révélé une maille déjà connue.[260] Dans cette référence, la structure de l'iodure d'hydroxyéthylammonium (HEAI) a été résolue (voir données ci-dessous). HEAI a cristallisé sans molécule d'eau, conduisant à la formulation $HO\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3I$.

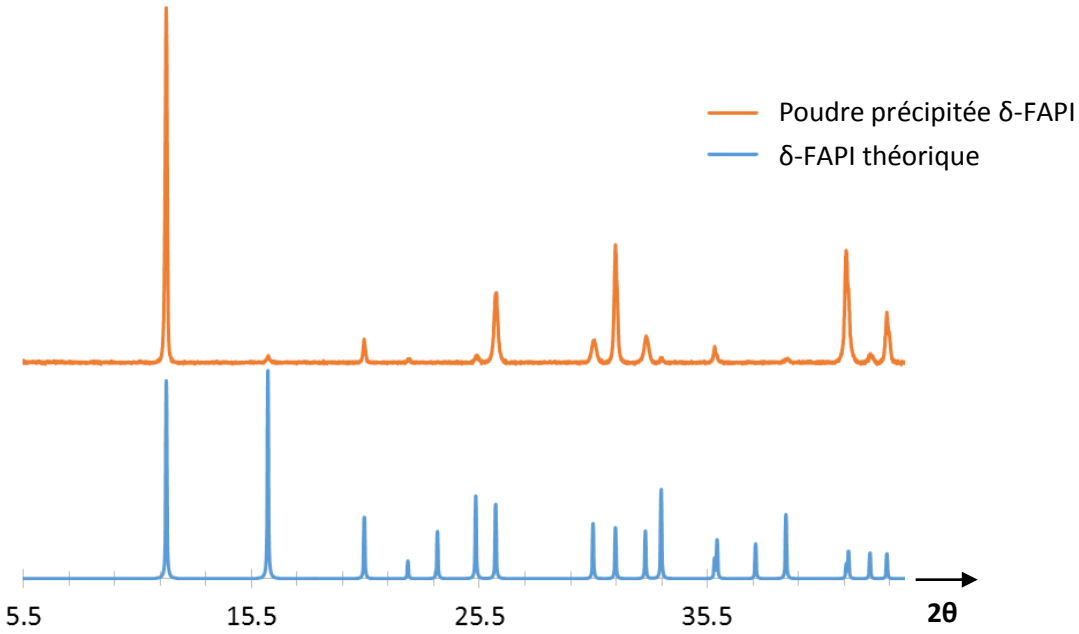
```
triclinic      symmetry cell setting
P-1            symmetry space group
4.6557(4)      cell length a
7.5432(6)      cell length b
8.1787(7)      cell length c
85.235(2)      cell angle alpha
78.091(2)      cell angle beta
77.544(2)      cell angle gamma
274.21(4)      cell volume
2              cell formula units Z
150(2)         cell measurement temperature
'C2 H8 N O, I' chemical formula moiety
'C2 H8 I N O'  chemical formula sum
188.99         chemical formula weight
```

- **Annexe 16:** Données cristallographiques du monocristal TEAI.

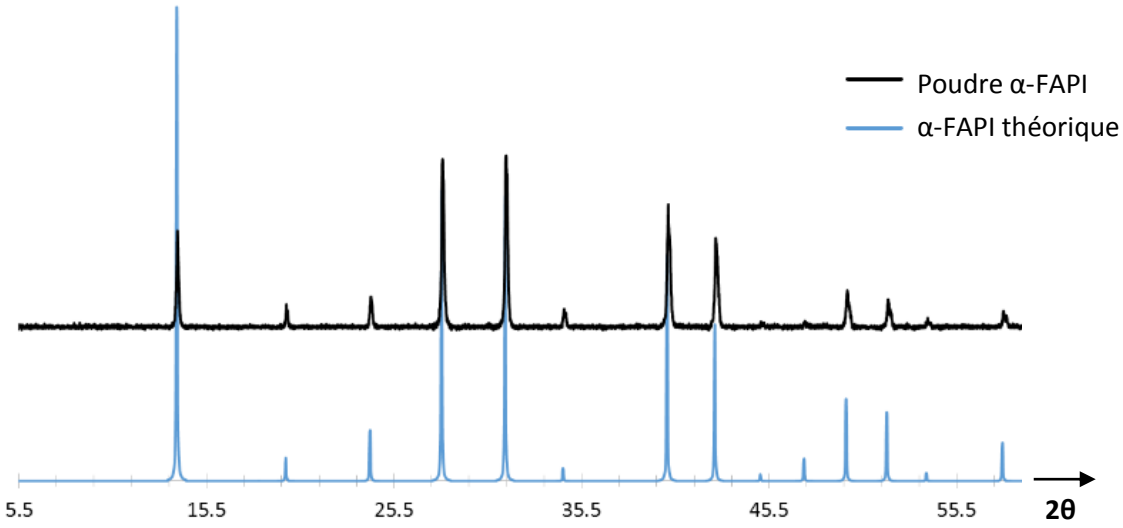
La collecte de données a été effectuée à 150 Kelvins avec un Agilent Supernova (rayonnement au cuivre - microsource). La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P12_1/c1$. L'iodure de thioéthylammonium a cristallisé sans molécule d'eau, conduisant à la formulation $HS\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_3I$.
Le fichier CIF a été déposé à la base de données Cambridge sous le **numéro CCDC 1882309**.

```
monoclinic      symmetry cell setting
'P 1 21/c 1'    symmetry space group
7.4572(7)       cell length a
9.0772(10)      cell length b
9.3799(12)      cell length c
90.00           cell angle alpha
102.675(12)     cell angle beta
90.00           cell angle gamma
619.46(12)      cell volume
4               cell formula units Z
150.1(5)        cell measurement temperature
'C2 H8 N S, I'  chemical formula moiety
'C2 H8 I N S'   chemical formula sum
205.05          chemical formula weight
69.00           diffrn reflns theta full
0.983           diffrn measured fraction theta full
1.54184         diffrn radiation wavelength
0.0769          refine ls R factor gt
```

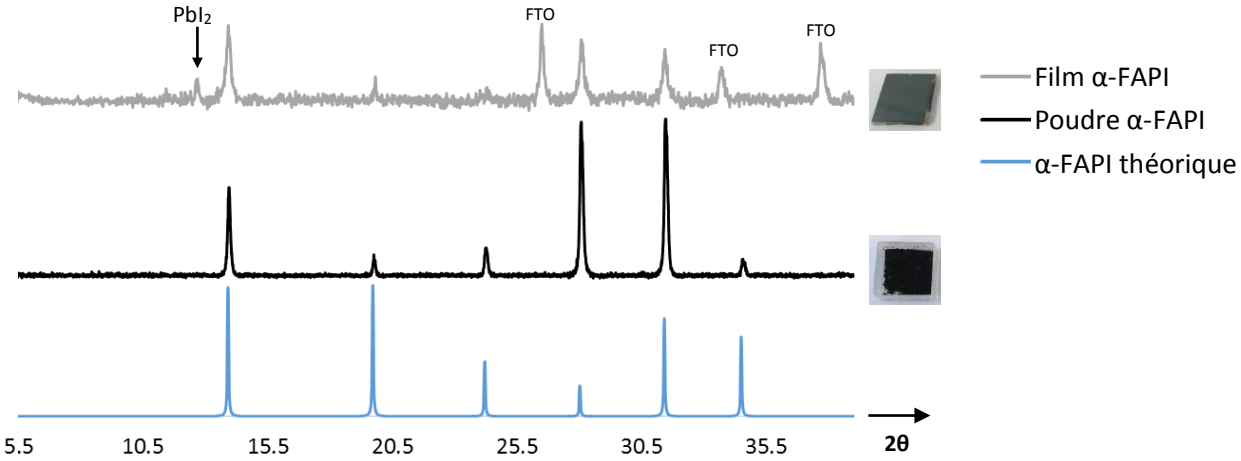
- **Annexe 17:** Diffractogrammes de la poudre précipitée et théorique du δ-FAPI.



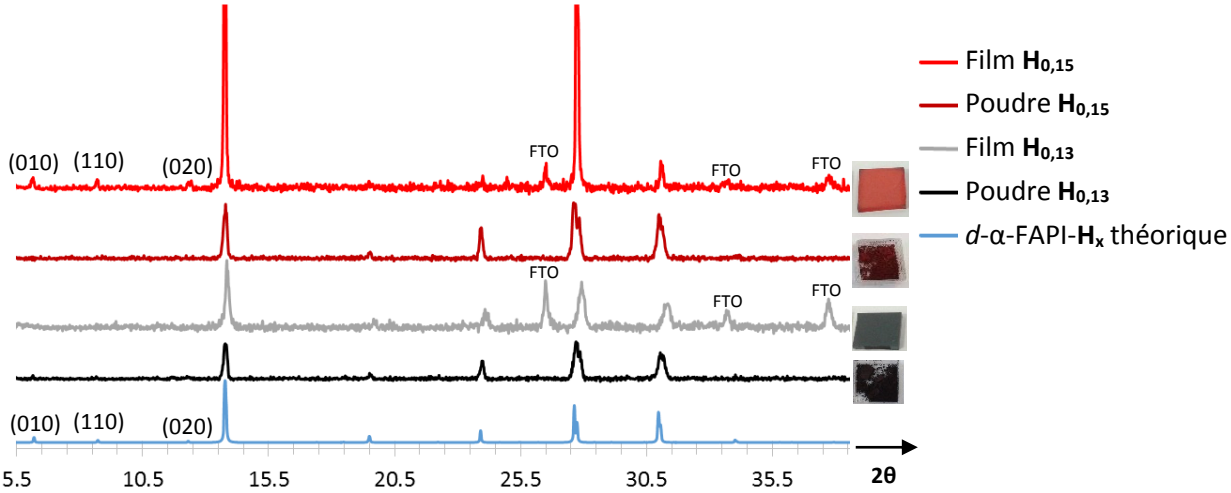
- **Annexe 18:** Diffractogrammes de la poudre et théorique du α-FAPI.



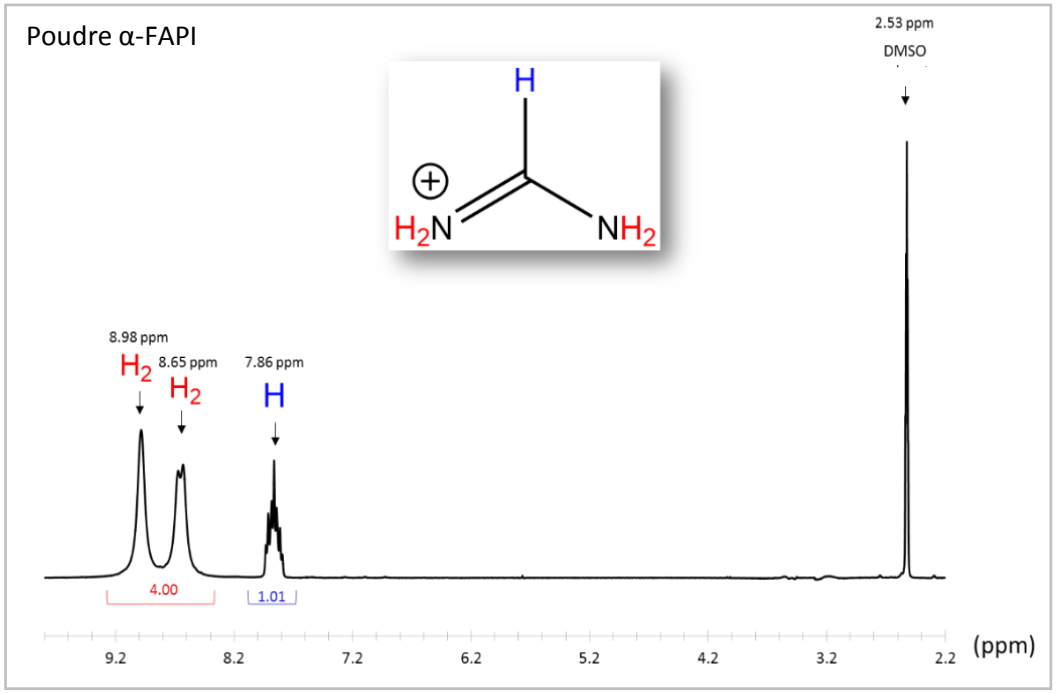
- **Annexe 19:** Diffractogrammes de la poudre, théorique, et du film mince α-FAPI.

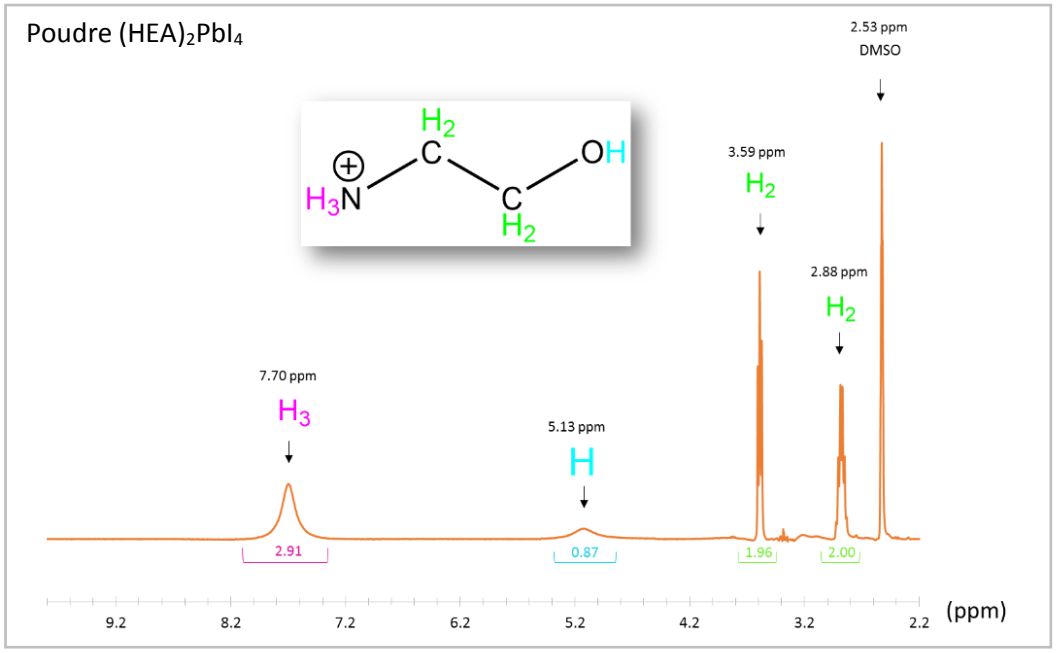


- **Annexe 20:** Diffractogrammes des poudres et films minces $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$, et du théorique *d*-α-FAPI-$\mathbf{H_x}$.

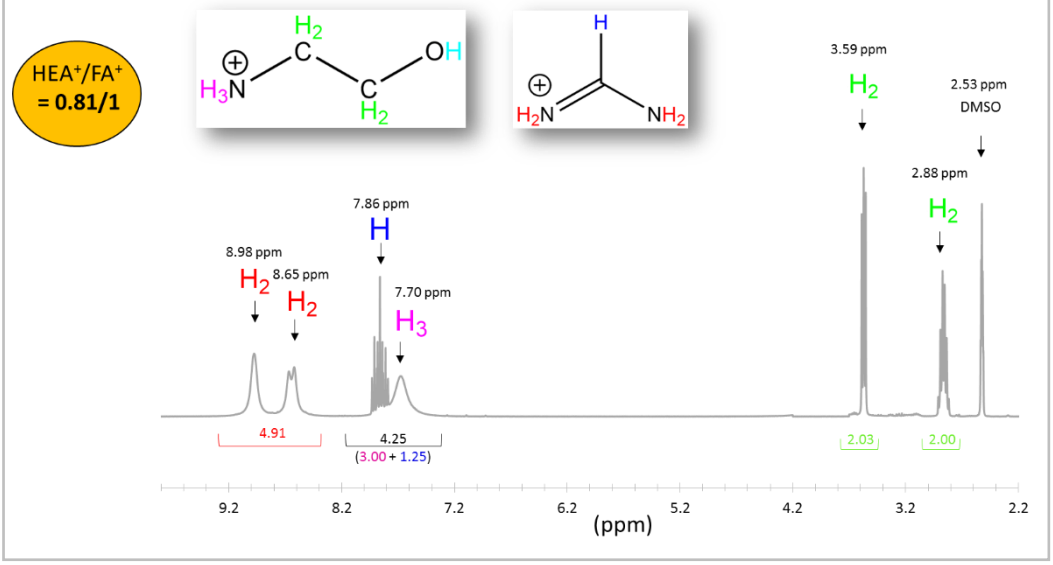


- **Annexe 21:** Spectres RMN ^{1}H (solution) avec intégration des poudres α-FAPI, $(HEA)_2PbI_4$, $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{H_{0,15}}$.

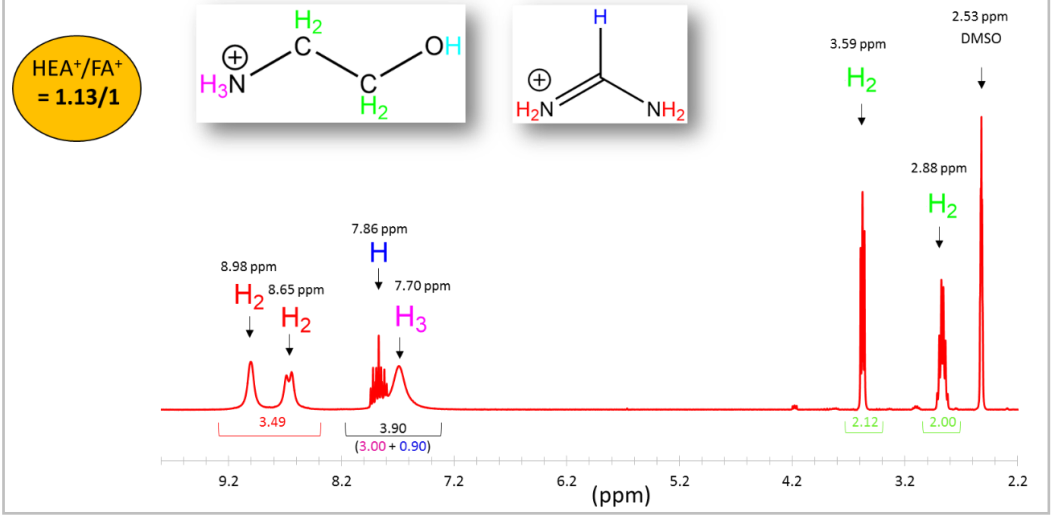




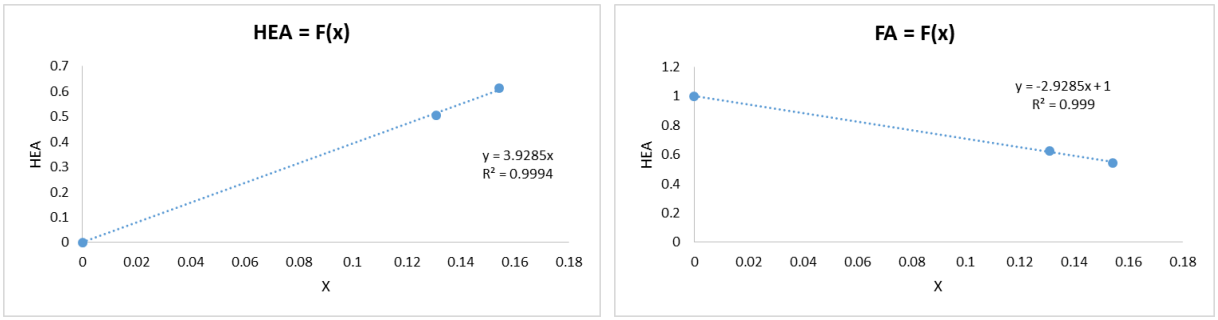
Poudre $\mathbf{H_{0,13}}$



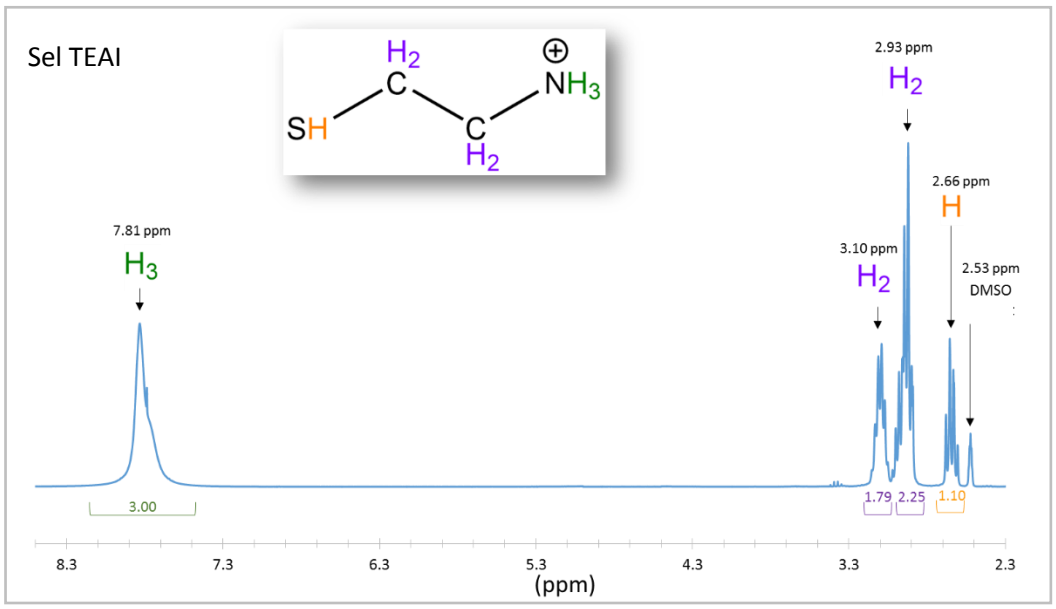
Poudre $\mathbf{H_{0,15}}$

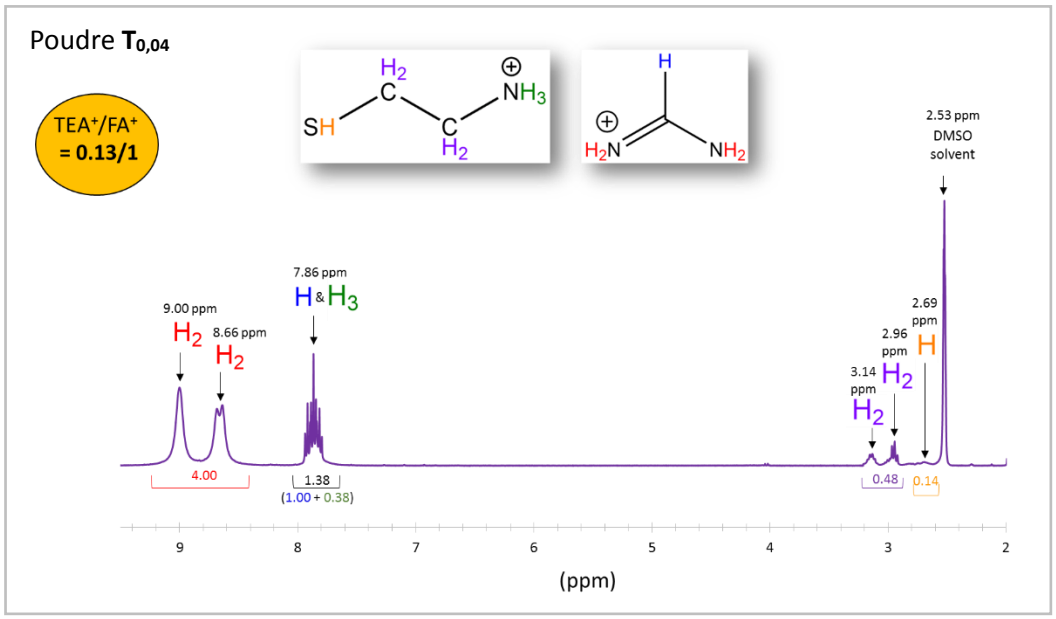


- **Annexe 22:** Courbes $HEA^+ = f(x)$ et $FA^+ = f(x)$ des poudres α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{H_{0,15}}$.

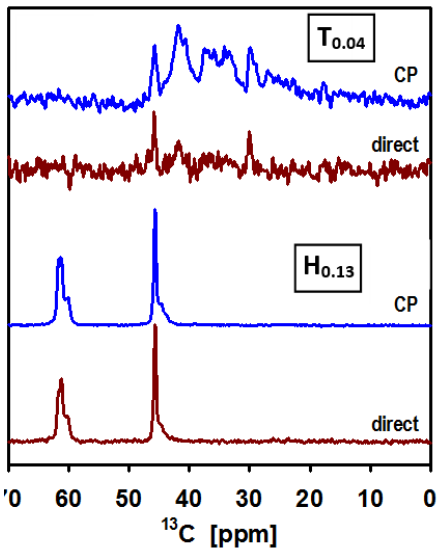


- **Annexe 23:** Spectres RMN ^1H en solution du sel TEAI et de la poudre précipitée $\mathbf{T_{0,04}}$.

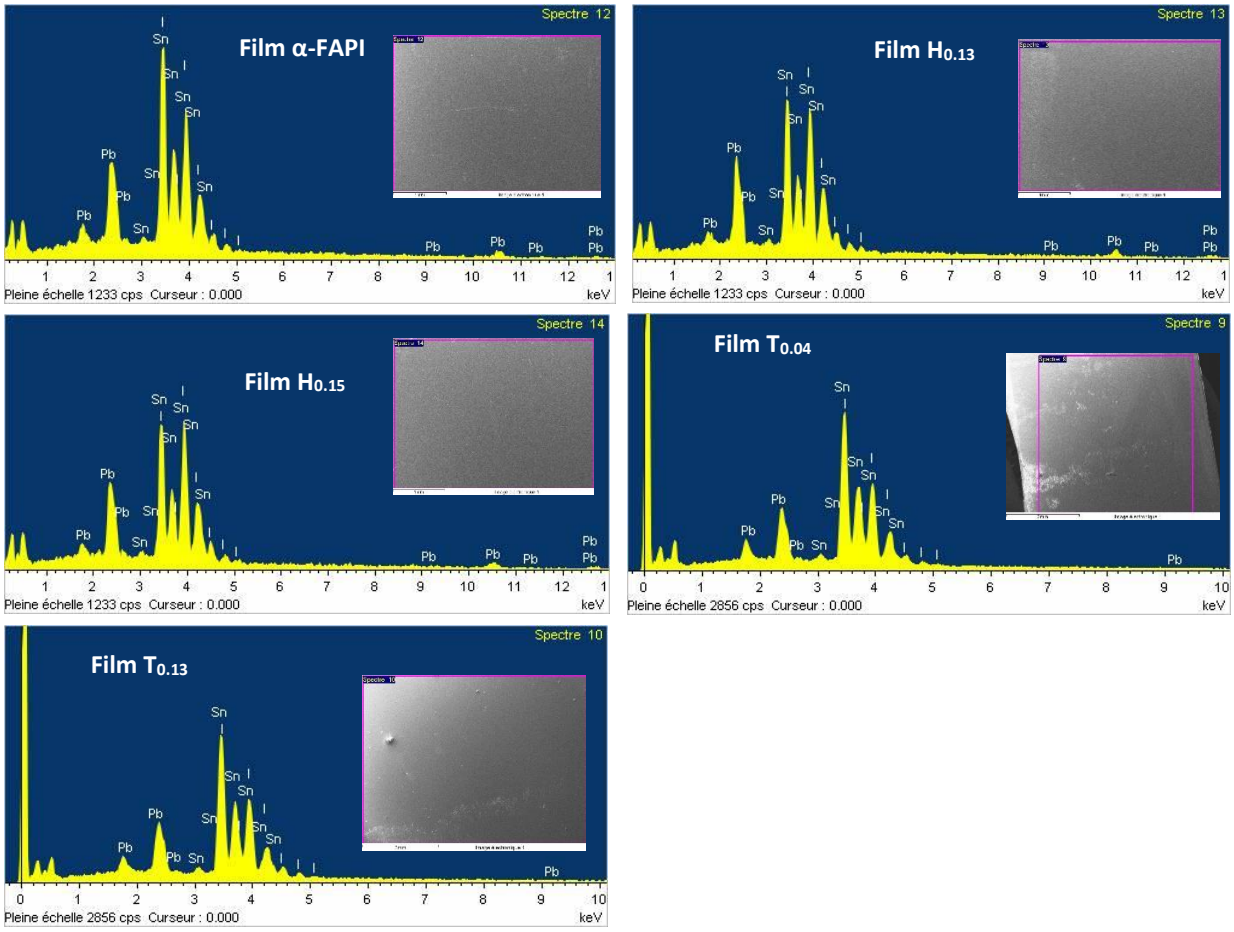




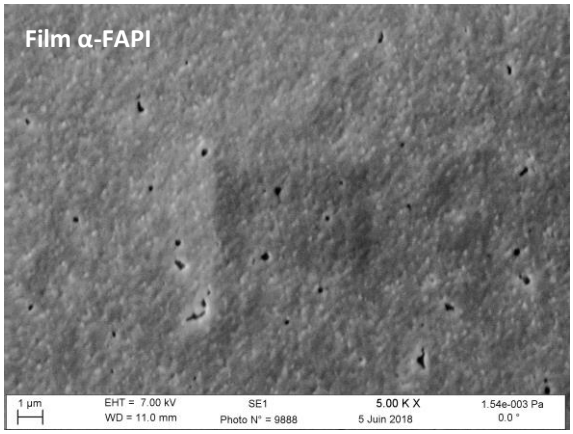
- **Annexe 24:** Spectres RMN ^{13}C à l'état solide des poudres $\mathbf{H_{0,13}}$ et $\mathbf{T_{0,04}}$ en excitation directe (mode "direct") et en mode "polarisation croisée" (mode "CP").

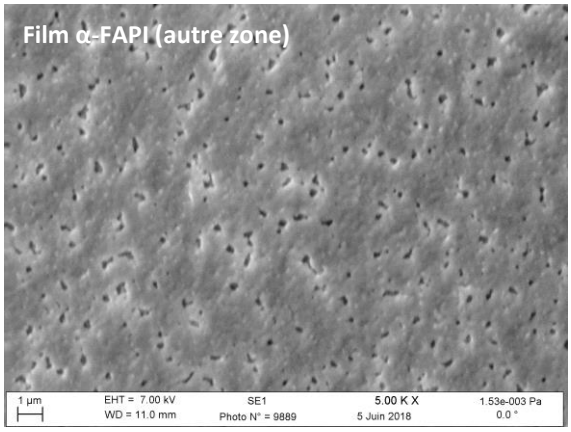


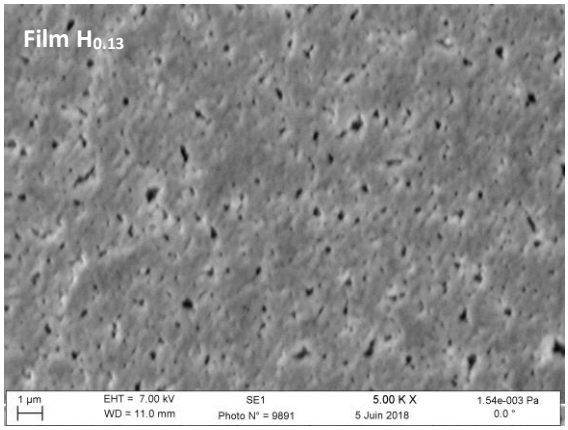
- **Annexe 25:** Images des analyses EDX des films α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, $\mathbf{H_{0,15}}$, $\mathbf{T_{0,04}}$, et $\mathbf{T_{0,13}}$.

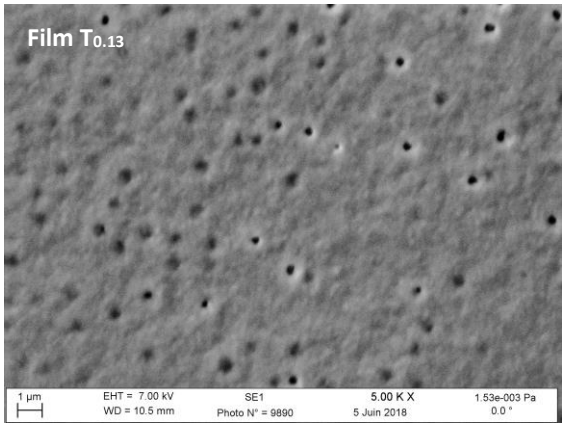


- **Annexe 26:** Images MEB des films α-FAPI, $\mathbf{H_{0,13}}$, et $\mathbf{T_{0,13}}$.









- **Annexe 27:** Détails à propos des calculs théoriques.

Les calculs des premiers principes sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'elle est mise en œuvre dans le package SIESTA.[264,265] Les calculs ont été effectués sur des structures expérimentales avec le GGA fonctionnel sous la forme revPBE.[266] Les électrons ont été décrits avec les pseudo-potentiels de Troullier-Martins.[267] Les fonctions d'onde de valence ont été développées sur un ensemble de base polarisé double-ζ d'orbitales pseudo-atomiques numériques à intervalle finie.[268] Le couplage spin-orbite a été pris en compte par l'approximation sur-site proposé par Fernández-Seivane *et al*.[269] Dans tous les cas, une coupure d'énergie de 150 Ry pour le maillage de l'espace réel a été utilisé.

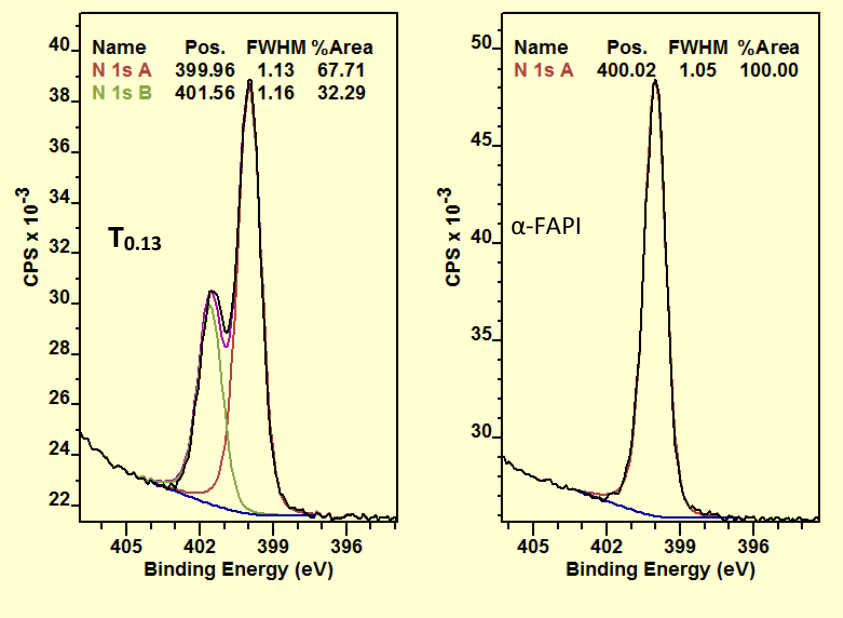
- **Annexe 28:** Tableau récapitulatif des énergies de la bande interdite (E_G), de la différence énergétique E_F - E_{VB}, et du niveau énergétique de la bande de valence des films **$T_{0,04}$**, **$T_{0,13}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$**.

	$T_{0.04}$	**$T_{0.13}$**	**$H_{0.13}$**	**$H_{0.15}$**
E_G (eV)	1.51	1.53	1.53	1.90
E_F-E_{VB} (eV)	0.59	0.63	0.64	1.50
E_{VB} (eV) I(4d)	2.22	2.23	2.29	2.27
E_{VB} (eV) Pb(4f)	2.11	2.18	2.18	2.18

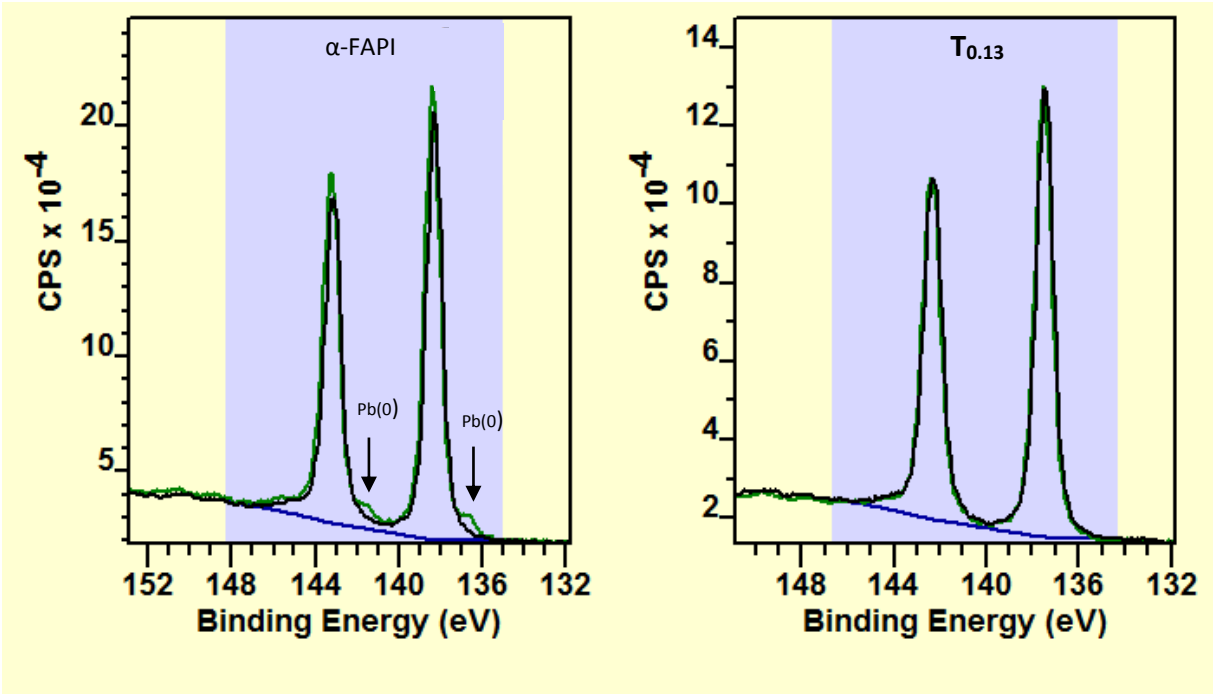
- **Annexe 29:** Tableau récapitulatif des stœchiométries des précurseurs utilisées et comparaison avec les compositions réelles des films **$T_{0,04}$**, **$T_{0,13}$**, **$H_{0,13}$**, et **$H_{0,15}$**.

Films:	**$T_{0.04}$**	**$T_{0.13}$**	**$H_{0.13}$**	**$H_{0.15}$**
Stœchiométries des précurseurs PbI_2 / FAI / A'I (A' = HEA^+ / TEA^+)	3 / 3 / 0.5	3 / 3 / 1	3 / 3 / 1	3 / 3 / 2
(FA^+ + A')	3.5	4	4	5
Pb^{2+}	3	3	3	3
I^-	9.5	10	10	11
Composition attendue (avec comme référence la composition finale en Iode)	$(FA,A')_{3.5}[Pb_3I_{9.5}]$	$(FA,A')_4[Pb_3I_{10}]$	$(FA,A')_4[Pb_3I_{10}]$	$(FA,A')_5[Pb_3I_{11}]$
	$(FA,A')_{1.09}[Pb_{0.93}I_{2.96}]$	$(FA,A')_{1.148}[Pb_{0.861}I_{2.87}]$	$(FA,A')_{1.148}[Pb_{0.861}I_{2.87}]$	$(FA,A')_{1.295}[Pb_{0.777}I_{2.85}]$
Composition réelle du film	$(FA,A')_{1.04}[Pb_{0.96}I_{2.96}]$	$(FA,A')_{1.13}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$	$(FA,A')_{1.13}[Pb_{0.87}I_{2.87}]$	$(FA,A')_{1.15}[Pb_{0.85}I_{2.85}]$
excès (%) des précurseurs (FA^++ A')	4.8%	1.6%	1.6%	12.6%
défaut (%) du précurseur (Pb^{2+})	-3.1%	-1.0%	-1.0%	-8.6%
	faible excès (FA + A') faible défaut (Pb^{2+})	**faible excès (FA + A') faible défaut (Pb^{2+})**	**faible excès (FA + A') faible défaut (Pb^{2+})**	**excès important (FA + A') défaut important (Pb^{2+})**

- **Annexe 30:** Spectres XPS des films $T_{0,13}$ et α-FAPI représentant l'orbitale 1s de l'Azote.



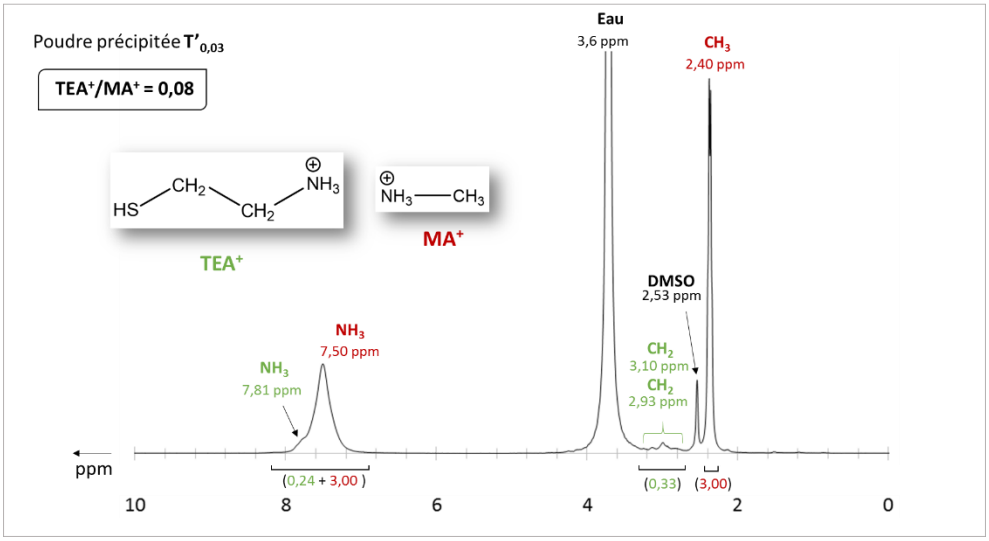
- **Annexe 31:** Spectres XPS des films $T_{0,13}$ et α-FAPI représentant l'orbitale 4f du Plomb à t = 0 minute (spectres noirs), et à t = 17 minutes (spectres verts).

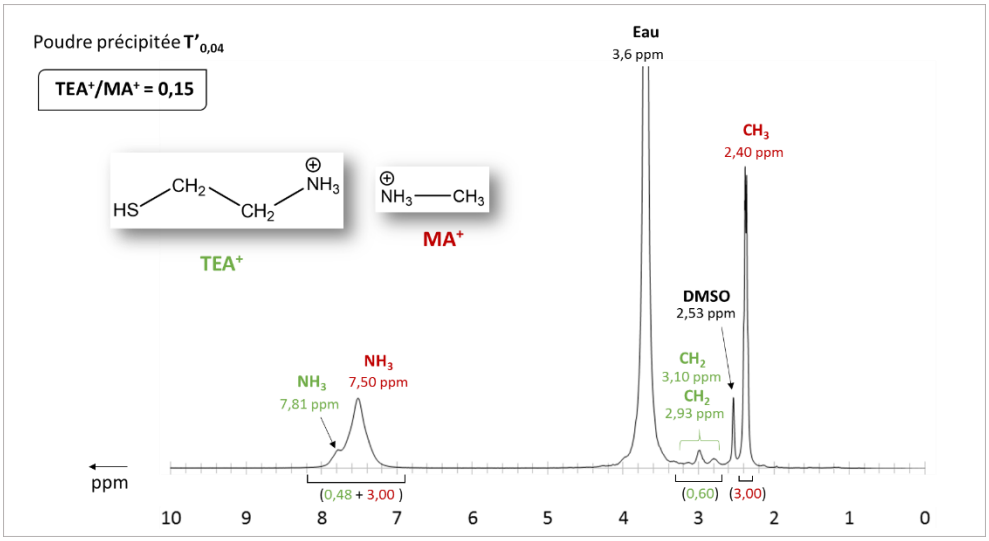


- **Annexe 32:** Protocole de préparation des cristaux, des poudres, et des films *d*-MAPI-$\mathbf{T_x}$.

Les poudres précipitées ont été préparées par dissolution des précurseurs cystéamine/MAI/PbI_2 dans une solution de HI(aq) à 57%, en respectant les proportions stœchiométriques 1-2/2/3, respectivement, et une concentration en PbI_2 de 0,45 mol.L^{-1}. Cette solution des précurseurs est ensuite ajoutée dans environ 20 mL d'Acétate d'éthyle, conduisant à une précipitation immédiate des poudres *d*-MAPI-$\mathbf{T_x}$. Ces poudres sont ensuite filtrées et séchées à température ambiante. Les poudres précipitées *d*-MAPI-$\mathbf{T_x}$ sont de couleur noire, et en fonction de la stoechiométrie des précurseurs, deux compositions distinctes ont été obtenues: x = 0,03 ($\mathbf{T'_{0,03}}$) pour la stoechiométrie 1/2/3, et x = 0,04 ($\mathbf{T'_{0,04}}$) pour la stoechiométrie 2/2/3. Aucune autre composition n'a pu être obtenue, car au delà des stœchiométries 1-2/2/3, les poudres précipitées étaient systématiquement impures.

- **Annexe 33:** Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres précipitées $\mathbf{T'_{0,03}}$ et $\mathbf{T'_{0,04}}$.





- **Annexe 34:** Résultats des analyses élémentaires (Pb, I, S, N, C, et H) des poudres **$T'_{0,03}$** et **$T'_{0,04}$**.

Vérifications des compositions déterminées par RMN ^{1}H et par EDX									
Composé	**Formule**	**Mw (g.mol^{-1})**	**%Pb**	**%I**	**%S**	**%N**	**%C**	**%H**	%massique
MAPI	$(MA)_1[Pb_1I_3]$	619.90	33.42	61.41	-	2.26	1.94	0.97	attendu
			33.40	61.06		2.12	2.10	0.89	mesuré
$T'_{0,03}$	$(TEA)_{0.08}(MA)_{0.95}[Pb_{0.97}I_{2.97}]$	614.52	32.71	61.33	0.42	2.35	2.17	1.03	attendu
			32.79	61.61	0.24	2.25	2.11	1.00	mesuré
$T'_{0,04}$	$(TEA)_{0.14}(MA)_{0.90}[Pb_{0.96}I_{2.96}]$	614.26	32.38	61.15	0.73	2.37	2.31	1.06	attendu
			32.45	61.23	0.72	2.26	2.31	1.03	mesuré
Différence < 5% ; Différence > 5%									

- **Annexe 35:** Conditions de préparation des cristaux, des poudres, et des films *d*-MAPI-**F_x**.

Dans un premier temps, l'iodure de Fluoroéthylammonium (F-$CH_2CH_2NH_3I$, FEAI) a été préparé à partir du produit commercial FEACl (chlorure de Fluoroéthylammonium) pur à 98% (fournisseur Combi-blocks) selon la procédure suivante: 1 équivalent molaire de $FEACl_{(s)}$ est dissous dans 1,2 équivalents molaires de $HI_{(aq)}$ (57% massique, Alfa Aesar ou TCI), puis l'eau est entièrement évaporée sous flux d'azote à température ambiante. Après évaporation, le sel FEAI est obtenu, et il présente l'aspect d'une poudre blanche. Ce sel FEAI est ensuite récupéré et immédiatement lavé à l'acétate d'éthyle, puis il est placé dans un dessiccateur (FEAI est très hygroscopique).

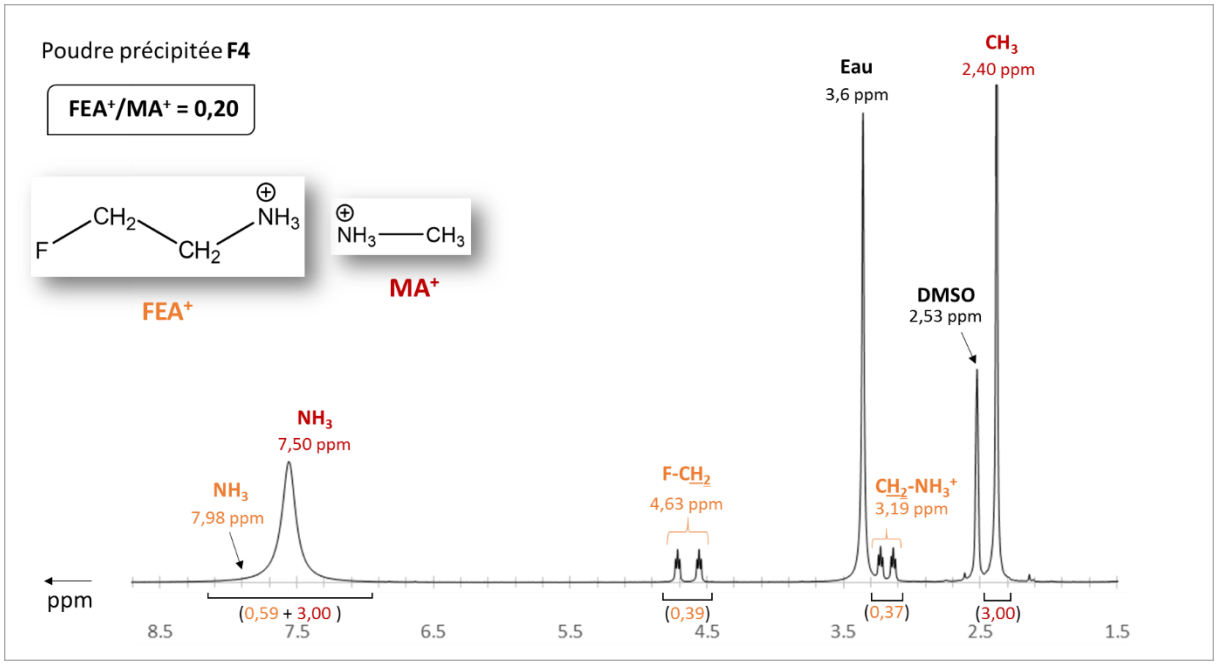
Les cristaux *d*-MAPI-**F_x** sont synthétisés par dissolution progressive, à température ambiante, des précurseurs FEAI, MAI, et PbI_2 dans une solution de HI(aq) (57% massique, Alfa Aesar ou TCI) jusqu'à atteindre la saturation, et en respectant les stœchiométries 4-6/2/3 (FEAI/MAI/PbI_2). Cette solution des précurseurs est ensuite placée dans un récipient saturé de vapeurs d'acétate d'éthyle (contre-solvant). Après quelques heures de diffusion liquide/gaz, à température ambiante, des cristaux en forme de croix/aiguilles (noirs pour stoechiométrie 4/2/3 et rouges pour 6/2/3) sont obtenus. Ces cristaux sont ensuite filtrés.

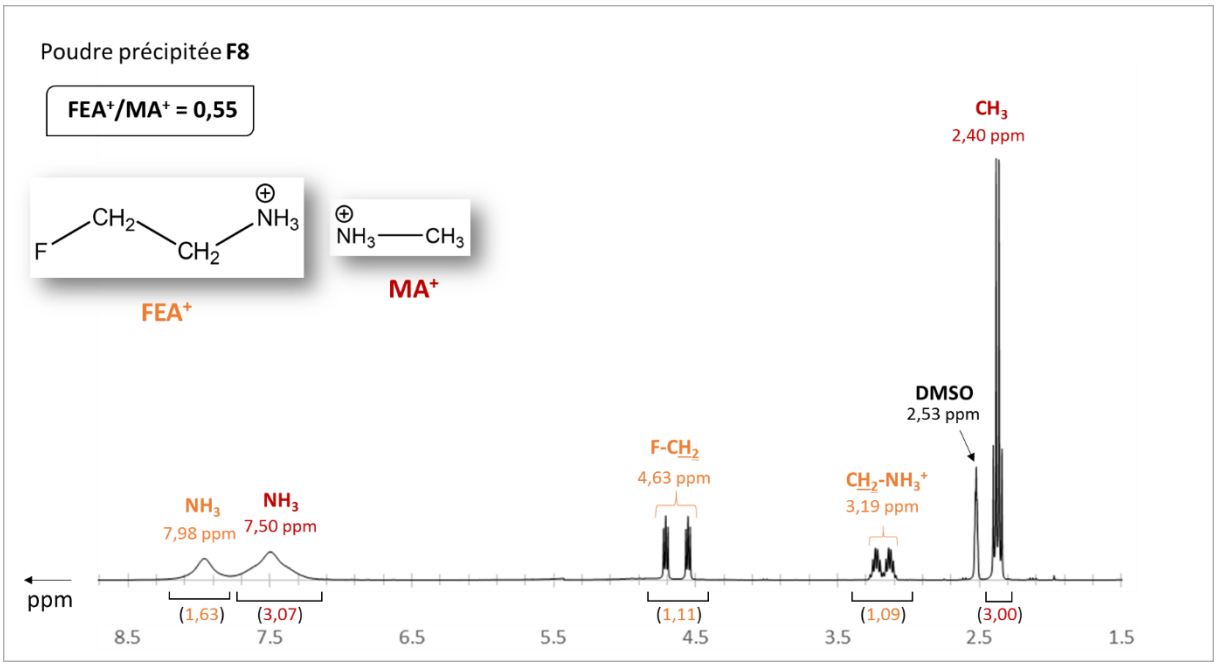
Les différentes compositions des poudres *d*-MAPI-**F_x** sont préparées par précipitation immédiate à température ambiante. Les précurseurs FEAI, MAI, et PbI_2 sont dissous dans du $HI_{(aq)}$, en respectant les stœchiométries 4-12/3/3 (FEAI/MAI/PbI_2) et une concentration en PbI_2 de 0,33 mol.L^{-1}. Cette solution des précurseurs est ensuite directement ajoutée dans le contre-solvant acétate d'éthyle (pour environ un rapport des volumes 1/3 solution des précurseurs/acétate d'éthyle) conduisant aux poudres précipitées

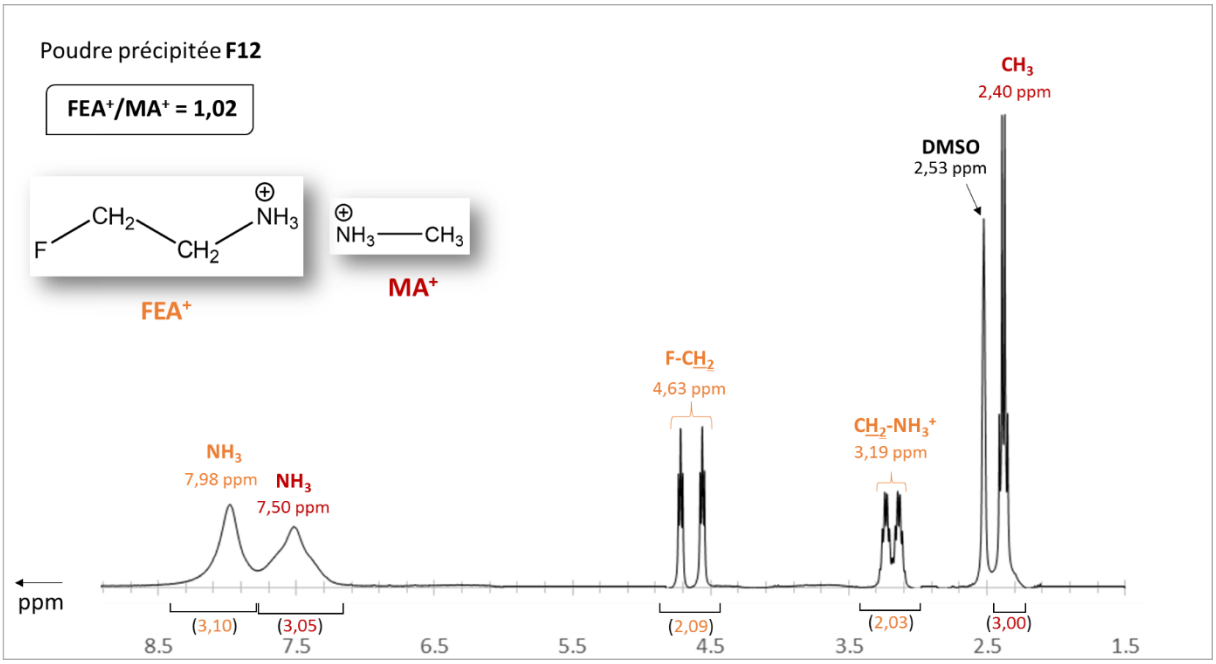
F4 (stœchiométries 4/3/3), **F8** (stœchiométries 8/3/3), et **F12** (stœchiométries 12/3/3). Ces poudres sont ensuite filtrées et séchées à l'étuve à 50°C durant 30 minutes.

Les films minces *d*-MAPI-$\mathbf{F_x}$ sont préparés par centrifugation. Les précurseurs FEAI, MAI, et PbI_2 sont dissous dans du DMF anhydre (99,8%, Sigma-Aldrich) en respectant les stœchiométries 0,5-3/3/3 (FEAI/MAI/PbI_2) et une concentration en PbI_2 de 1,2 mol.L^{-1}. Cette solution des précurseurs (60 µL) est ensuite déposée sur un substrat verre/FTO (1,5x2,0 cm^2). Ce substrat est ensuite soumis à une centrifugation à 2 paliers: un premier palier à 1000 rpm (accélération 200 rpm.s^{-1}) de 10 secondes, et un deuxième palier à 6000 rpm (accélération 2500 rpm.s^{-1}) de 20 secondes. À 5 secondes du deuxième palier, 400 µL d'acétate d'éthyle sont déposés (dripping) sur le film en cours de rotation. Après la centrifugation, le film est placé sur une plaque chauffante à 100°C, à l'air libre, durant 20 à 30 minutes.

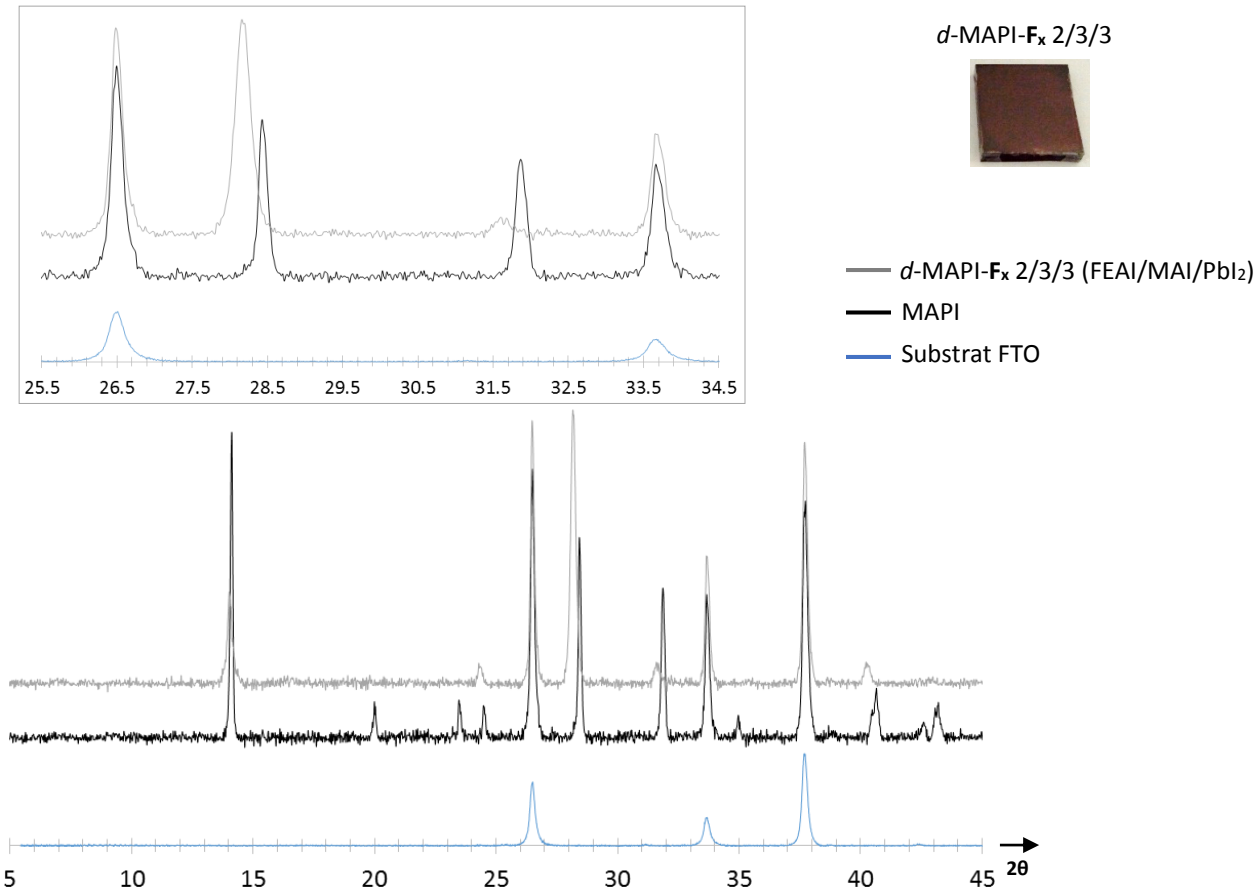
- **Annexe 36:** RMN ^1H en solution des poudres **F4**, **F8**, et **F12**.




Poudre précipitée F8
FEA+/MA+ = 0,55
FEA+
MA+
CH3
2,40 ppm
DMSO
2,53 ppm
F-CH2
4,63 ppm
CH2-NH3+
3,19 ppm
NH3
7,98 ppm
NH3
7,50 ppm
ppm
(1,63)
(3,07)
(1,11)
(1,09)
(3,00)
8.5
7.5
6.5
5.5
4.5
3.5
2.5
1.5


Poudre précipitée F12
FEA+/MA+ = 1,02
FEA+
MA+
CH3
2,40 ppm
DMSO
2,53 ppm
F-CH2
4,63 ppm
CH2-NH3+
3,19 ppm
NH3
7,98 ppm
NH3
7,50 ppm
ppm
(3,10)
(3,05)
(2,09)
(2,03)
(3,00)
8.5
7.5
6.5
5.5
4.5
3.5
2.5
1.5

- **Annexe 37:** Diffractogrammes des films MAPI, *d*-MAPI-**F$_x$** (stœchiométries 2/3/3, précurseurs FEAI/MAI/PbI$_2$), et du substrat FTO. Une photographie du film *d*-MAPI-**F$_x$** (2/3/3) est également visible.



- **Annexe 38:** Conditions de préparation des cristaux, des poudres, et des films *d*-α-FAPI-**F$_x$**.

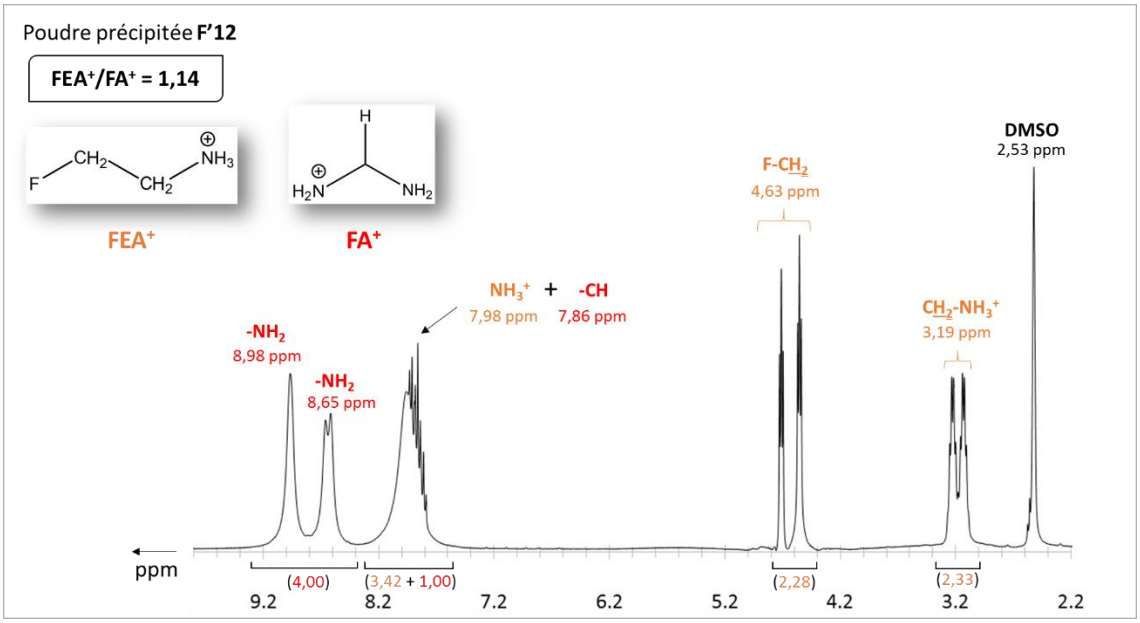
Les cristaux *d*-α-FAPI-**F$_x$** sont synthétisés par dissolution, à température ambiante, des précurseurs FEAI, FAI, et PbI$_2$ dans une solution de HI$_{(aq)}$ (57% massique, Alfa Aesar ou TCI) jusqu'à atteindre la saturation, et en respectant les stœchiométries 10-12/2/3 (FEAI/FAI/PbI$_2$). Cette solution des précurseurs est ensuite placée dans un récipient saturé de vapeurs d'acétate d'éthyle (contre-solvant). Après quelques heures de diffusion liquide/gaz, toujours à température ambiante, des cristaux rouges, en forme de croix/aiguilles, sont obtenus. Ces cristaux sont ensuite filtrés.

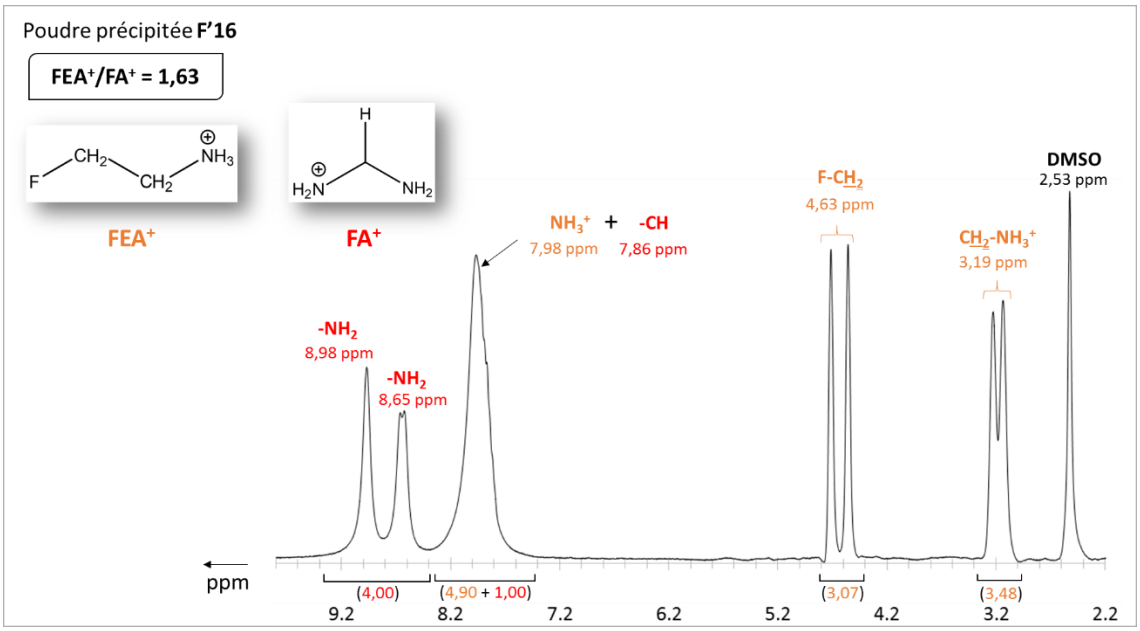
Les deux compositions des poudres *d*-α-FAPI-**F$_x$** sont préparées par précipitation immédiate à température ambiante. Les précurseurs FEAI, FAI, et PbI$_2$ sont dissous dans une solution de HI$_{(aq)}$, en respectant les

stœchiométries 12-16/3/3 (FEAI/FAI/PbI_2) et une concentration en PbI_2 de 0,21 mol.L^{-1}. Cette solution des précurseurs est ensuite directement ajoutée dans le contre-solvant acétate d'éthyle (pour environ un rapport des volumes 1/3 solution des précurseurs/acétate d'éthyle) conduisant aux poudres précipitées **F'12** (stœchiométries 12/3/3) et **F'16** (stœchiométries 16/3/3). Ces poudres sont ensuite filtrées et séchées à l'étuve à 50°C durant 30 minutes.

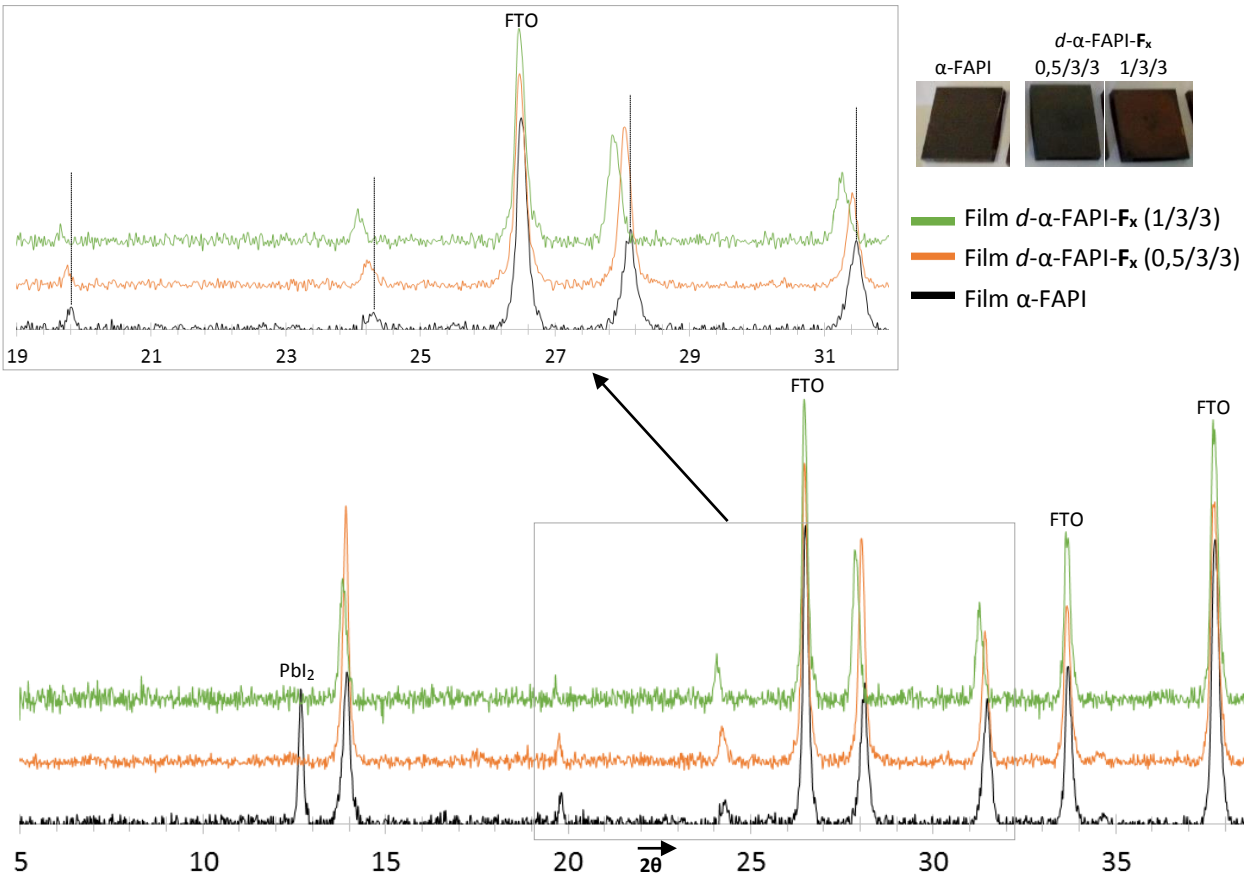
Les films minces *d*-α-FAPI-$\mathbf{F_x}$ sont préparés par centrifugation. Les précurseurs FEAI, FAI, et PbI_2 sont dissous dans du DMF anhydre (99,8%, Sigma-Aldrich) en respectant les stœchiométries 0,5-3/3/3 (FEAI/FAI/PbI_2) et une concentration en PbI_2 de 1,2 mol.L^{-1}. Cette solution des précurseurs (60 µL) est ensuite déposée sur un substrat verre/FTO (1,5x2,0 cm^2). Ce substrat est ensuite soumis à une centrifugation à 2 paliers: un premier palier à 1000 rpm (accélération 200 rpm.s^{-1}) de 10 secondes, et un deuxième palier à 6000 rpm (accélération 2500 rpm.s^{-1}) de 20 secondes. À 5 secondes du deuxième palier, 400 µL d'acétate d'éthyle sont déposés (dripping) sur le film en cours de rotation. Après la centrifugation, les films sont placés sur une plaque chauffante à 100°C, à l'air libre, durant 20 à 30 minutes.

- **Annexe 39:** Spectres RMN ^{1}H en solution des poudres **F'12** et **F'16**.





- **Annexe 40:** Photographies et diffractogrammes des films α-FAPI et *d*-α-FAPI-**F$_x$** (deux stœchiométries différentes des précurseurs FEAI/FAI/PbI$_2$).



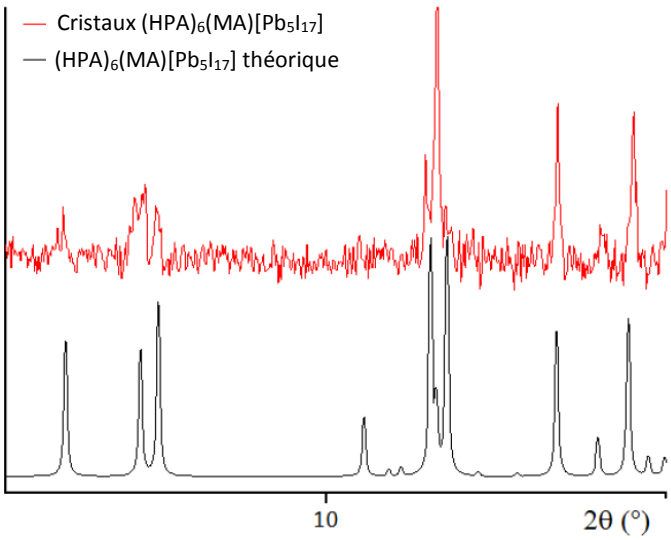
- **Annexe 41:** Détails concernant la synthèse des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.

Dans un premier temps, les précurseurs 3-Aminopropanol ($HO\text{-}CH_2CH_2CH_2NH_2$, > 99%, Sigma Aldrich), MAI (GreatCell Solar), et PbI_2 (99%, Sigma Aldrich) sont dissous progressivement, à température ambiante, dans une solution d'$HI_{(aq)}$ (57% massique, Alfa Aesar ou TCI), jusqu'à atteindre la saturation, et en respectant les stœchiométries 6-7,5/2/3 (3-Aminopropanol/MAI/PbI_2). Cette solution des précurseurs est ensuite placée dans un récipient clos, saturé de vapeurs d'un contre-solvant (éthanol ou acétate d'éthyle). Après plusieurs heures de diffusion lente liquide/gaz, des cristaux verts (très foncés) en forme d'aiguille sont obtenus. Ces cristaux sont ensuite filtrés, à température ambiante toujours, et à l'air libre.

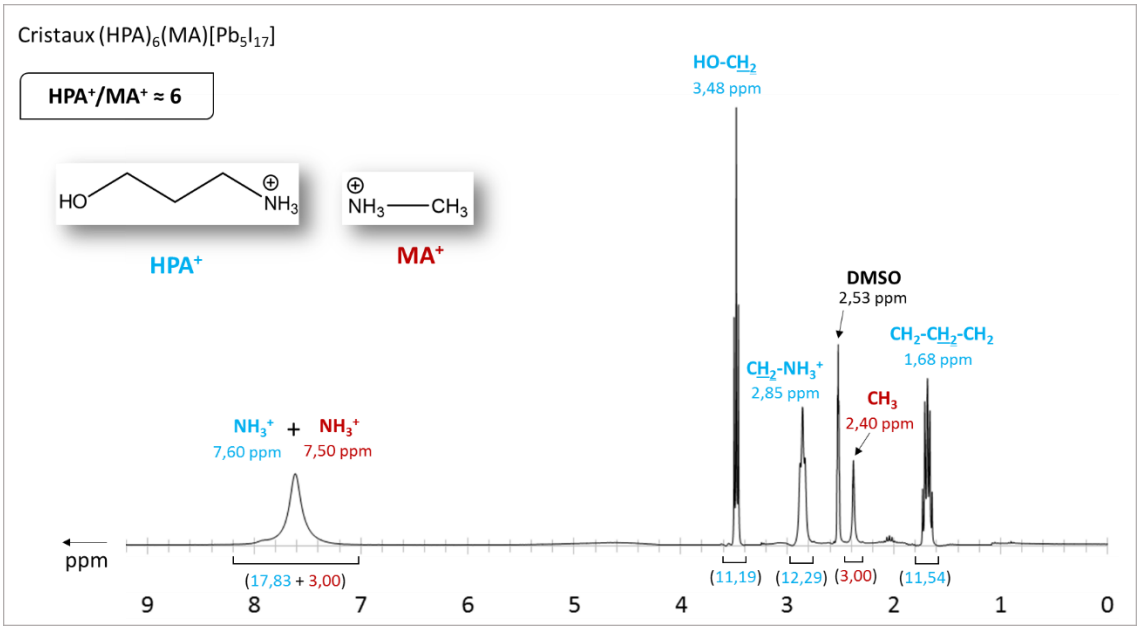
- **Annexe 42:** Données cristallographiques du composé $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.

Empirical formula		C19 H66 I17 N7 O6 Pb5
	Ou	I17 Pb5, 6(C3 H10 N O), C H6 N
Formula weight		3682.03
Temperature		149.3(5) K
Wavelength		1.54184 A
Crystal system, space group		Triclinic, P -1
Unit cell dimensions		a = 8.8709(4) A alpha = 111.196(5) deg.
		b = 13.8776(8) A beta = 90.710(4) deg.
		c = 15.8097(7) A gamma = 105.477(5) deg.
Volume		1735.93(16) A^3
Z, Calculated density		1, 3.522 Mg/m^3
Absorption coefficient		82.704 mm^-1
F(000)		1588
Crystal size		0.130 x 0.041 x 0.016 mm
Theta range for data collection		3.032 to 73.308 deg.
Limiting indices		-10<=h<=10, -17<=k<=15, -19<=l<=18
Reflections collected / unique		11564 / 6633 [R(int) = 0.0423]
Completeness to theta = 71.000		98.3 %
Absorption correction		Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission		1.00000 and 0.30162
Refinement method		Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters		6633 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F^2		0.979
Final R indices [I>2sigma(I)]		R1 = 0.0386, wR2 = 0.0997 [5625 Fo]
R indices (all data)		R1 = 0.0473, wR2 = 0.1060
Largest diff. peak and hole		1.665 and -2.600 e.A^-3

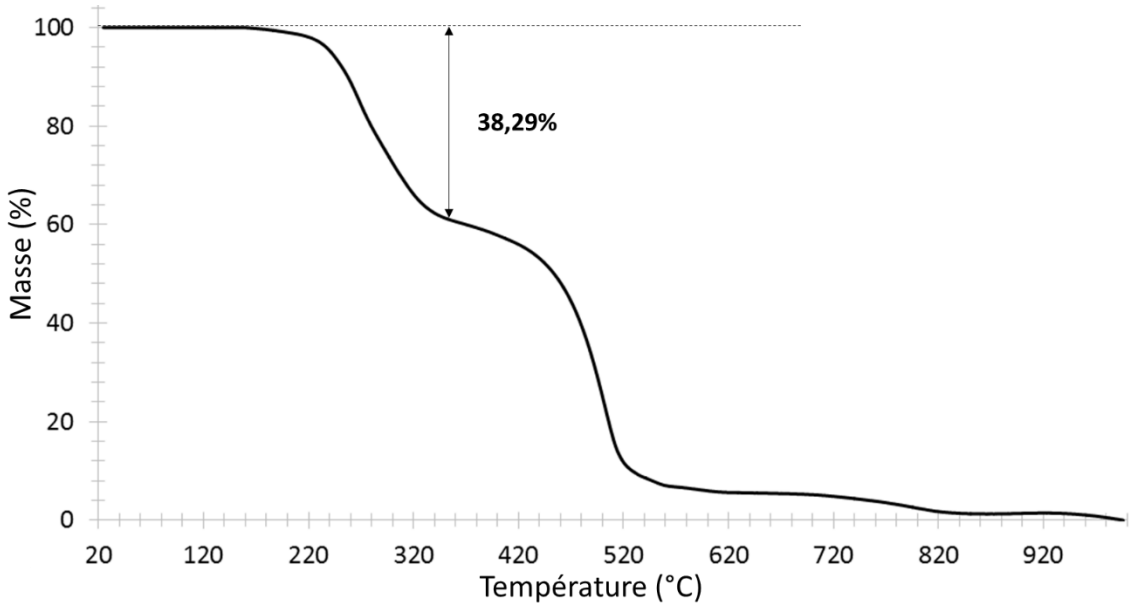
- **Annexe 43:** Diffractogramme théorique et expérimental (cristaux broyés) du $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.



- **Annexe 44:** Spectre RMN ^1H en solution des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.



- **Annexe 45:** Analyse thermogravimétrique des cristaux $(HPA)_6(MA)[Pb_5I_{17}]$.



- **Annexe 46:** Préparation du sel $DiCl_2$, ainsi que des cristaux, des poudres, et des films *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ et *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$.

Préalablement, le Diiodure de 2-Hydroxypropane-1,3-diammonium (abrégé $DiCl_2$, IH_3NCH_2-CH(OH)-CH_2NH_3I), est préparé par l'ajout de 1 équivalent molaire de 1,3-diaminopropan-2-ol (H_2NCH_2-CH(OH)-CH_2NH_2, 98%, Combi-Blocks) dans 2,4 équivalents molaires de $HI_{(aq)}$ (57% massique, Alfa Aesar ou TCI). La solution aqueuse résultante est ensuite placée sous un flux d'$Azote_{(g)}$, à température ambiante, afin d'évaporer la totalité de l'eau. Après évaporation, le sel $DiCl_2$ est obtenu sous forme d'une poudre blanche cristalline. Le sel $DiCl_2$ est ensuite récupéré, puis lavé plusieurs fois à l'acétate d'éthyle, et placé dans un dessiccateur. En ralentissant l'évaporation, il a été possible d'obtenir des monocristaux $DiCl_2$. La structure cristalline de $DiCl_2$ a été déterminée, par DRX sur monocristal (voir **Annexe 49**), et a ensuite permis d'affirmer que $DiCl_2$ a été synthétisé en phase pure (voir diffractogramme sur poudres, **Annexe 50**).
Les cristaux *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ ont été obtenus par rétro-solubilité. Dans un premier temps, les précurseurs $DiCl_2$, MAI, et PbI_2 sont dissous à 60 °C (sous agitation) dans du γ-Butyrolactone (GBL), en respectant une concentration en PbI_2 de 1,0 $mol.L^{-1}$ et les stœchiométries 1-1,25/3/3 ($DiCl_2$/MAI/PbI_2). Cette solution des

précurseurs est ensuite chauffée à 100°C pendant 30 minutes. Après ce délai, les cristaux *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ sont obtenus. Ces cristaux sont filtrés à chaud, puis séchés à l'air libre, à température ambiante, à l'aide de papiers absorbants.

Les cristaux *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ ont également été obtenus par rétro-solubilité. Les précurseurs $DiCl_2$, FAI, et PbI_2 sont dissous à 60 °C (sous agitation) dans du γ-Butyrolactone (GBL), en respectant une concentration en PbI_2 de 1,0 mol.L^{-1} et les stœchiométries 1-1,25/3/3 ($DiCl_2$/FAI/PbI_2). La solution des précurseurs est ensuite chauffée à 150°C pendant 30 minutes. Après ce délai, les cristaux *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ sont obtenus. Ces cristaux sont par la suite filtrés à chaud, puis séchés à l'air libre, à température ambiante, à l'aide de papiers absorbants.

Les poudres *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ ont été synthétisées par précipitation immédiate, à température ambiante, et 3 compositions distinctes ont pu être obtenues: $\mathbf{D_{0,05}}$ (pour x = 0,051), $\mathbf{D_{0,07}}$ (pour x = 0,069), et $\mathbf{D_{0,08}}$ (pour x = 0,078). Les précurseurs $DiCl_2$, MAI, et PbI_2 ont été dissous dans 0,500 mL de GBL (à 60 °C), en respectant les stœchiométries 0,10/3/3 ($DiCl_2$/MAI/PbI_2) pour $\mathbf{D_{0,05}}$, 0,15/3/3 pour $\mathbf{D_{0,07}}$, 0,20/3/3 pour $\mathbf{D_{0,08}}$, et une concentration en PbI_2 de 1,0 mol.L^{-1}. Ces solutions des précurseurs sont ensuite ajoutées, séparément, à température ambiante, dans environ 2 mL d'acétate d'éthyle, provoquant ainsi une précipitation immédiate des poudres $\mathbf{D_{0,05}}$, $\mathbf{D_{0,07}}$, et $\mathbf{D_{0,08}}$. Ces poudres sont ensuite filtrées, puis lavées plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle, et séchées à l'air libre.

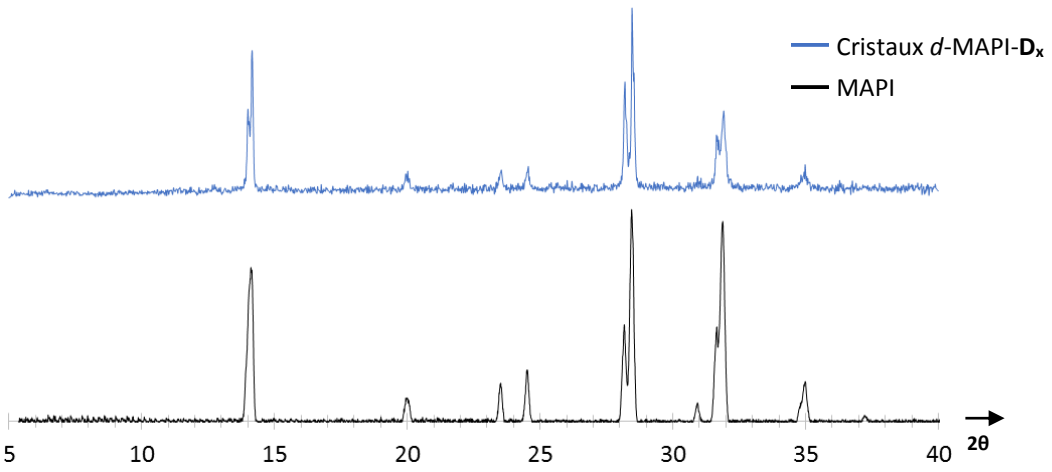
Les poudres *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ ont aussi été synthétisées par précipitation immédiate, à température ambiante, et 3 compositions distinctes ont pu être obtenues: $\mathbf{D'_{0,02}}$ (pour x = 0,022), $\mathbf{D'_{0,04}}$ (pour x = 0,043), et $\mathbf{D'_{0,07}}$ (pour x = 0,072). Les précurseurs $DiCl_2$, FAI, et PbI_2 ont été dissous dans 0,500 mL de GBL (à 60 °C), en respectant les stœchiométries 0,15/3/3 ($DiCl_2$/FAI/PbI_2) pour $\mathbf{D'_{0,02}}$, 0,20/3/3 pour $\mathbf{D'_{0,04}}$, 0,25/3/3 pour $\mathbf{D'_{0,07}}$, et une concentration en PbI_2 de 1,0 mol.L^{-1}. Ces solutions des précurseurs sont ensuite ajoutées, séparément, à température ambiante, dans environ 2 mL d'acétate d'éthyle, provoquant ainsi une précipitation immédiate des poudres $\mathbf{D'_{0,02}}$, $\mathbf{D'_{0,04}}$, et $\mathbf{D'_{0,07}}$. Ces poudres sont ensuite filtrées, puis lavées plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle, et séchées à l'air libre.

Les films minces *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ ont été préparés par centrifugation. Dans un premier temps, les précurseurs $DiCl_2$, MAI, et PbI_2 ont été dissous dans du DMF anhydre (99,8%, Sigma-Aldrich) en respectant les stœchiométries 1-1,25/3/3 ($DiCl_2$/MAI/PbI_2) et une concentration en PbI_2 de 1,2 mol.L^{-1}. Environ 60 µL de cette solution des précurseurs sont placés sur un substrat verre/FTO (1,5x2,0 cm^2). Ce substrat est ensuite soumis à une centrifugation à 2 paliers: un premier palier à 1000 rpm (accélération 200 rpm.s^{-1}) de 10 secondes, et un deuxième palier à 6000 rpm (accélération 2500 rpm.s^{-1}) de 20 secondes. À 5 secondes du deuxième palier, 400 µL d'acétate d'éthyle sont déposés (dripping) sur le film en cours de rotation. Après

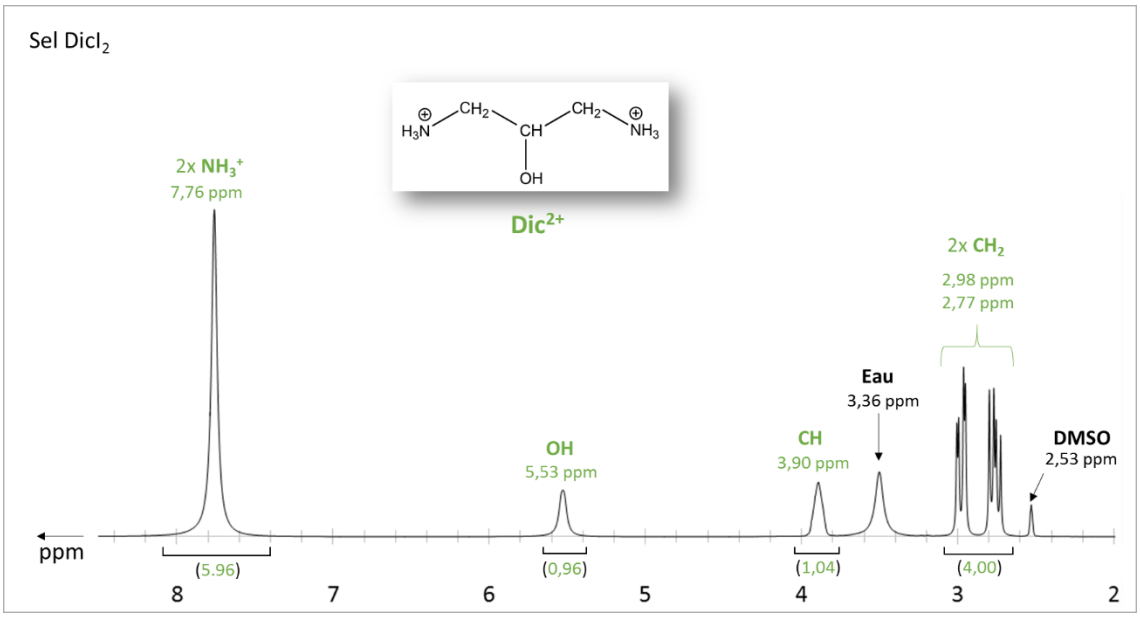
la centrifugation, les films sont placés sur une plaque chauffante à 105°C, à l'air libre, durant 20 à 30 minutes. Deux compositions distinctes *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ ont été obtenues: le film $\mathbf{D_{0,06}}$ (x = 0,058) et le film $\mathbf{D_{0,08}}$ (x = 0,081).

Les films minces *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ ont aussi été préparés par centrifugation. Dans un premier temps, les précurseurs $DiCl_2$, FAI, et PbI_2 ont été dissous dans du DMF anhydre (99,8%, Sigma-Aldrich) en respectant les stœchiométries 0,75-1/3/3 ($DiCl_2$/FAI/PbI_2) et une concentration en PbI_2 de 1,2 $mol.L^{-1}$. Environ 60 µL de cette solution des précurseurs sont placés sur un substrat verre/FTO (1,5x2,0 cm^2). Ce substrat est ensuite soumis à une centrifugation à 2 paliers: un premier palier à 1000 rpm (accélération 200 $rpm.s^{-1}$) de 10 secondes, et un deuxième palier à 6000 rpm (accélération 2500 $rpm.s^{-1}$) de 20 secondes. À 5 secondes du deuxième palier, 400 µL d'acétate d'éthyle sont déposés (dripping) sur le film en cours de rotation. Après la centrifugation, les films sont placés sur une plaque chauffante à 125°C, à l'air libre, durant 20 à 30 minutes. Deux compositions distinctes *d*-α-FAPI-$\mathbf{D_x}$ ont été obtenues: le film $\mathbf{D'_{0,05}}$ (x = 0,049) et le film $\mathbf{D'_{0,07}}$ (x = 0,067).

- **Annexe 47:** Diffractogrammes des cristaux *d*-MAPI-$\mathbf{D_x}$ et du MAPI.

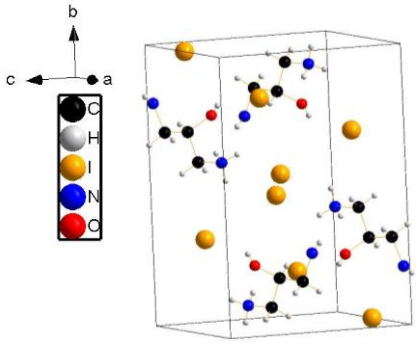


- **Annexe 48:** Spectre RMN ^{1}H en solution du Diiodure du dication Dic^{2+} (sel $DicI_2$).

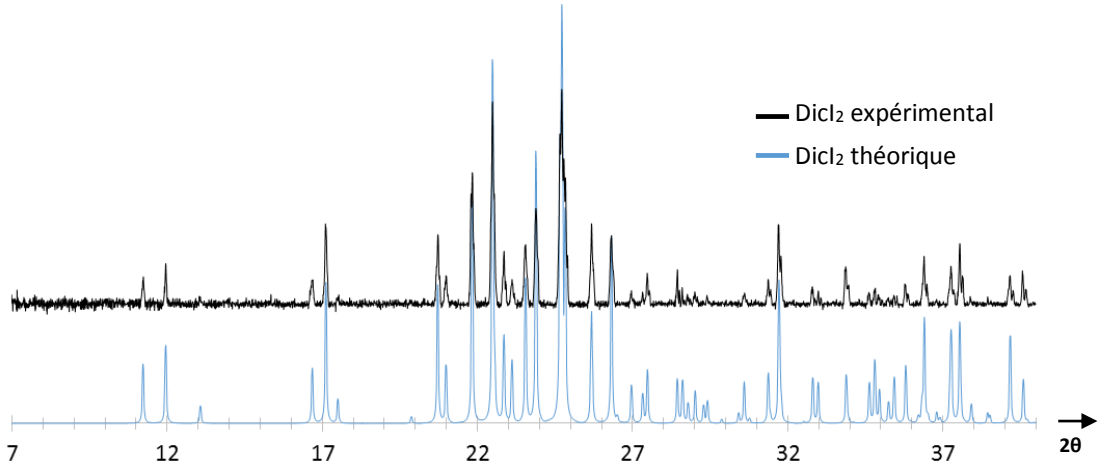


- **Annexe 49:** Données cristallographiques et projection de la structure du sel $DicI_2$.

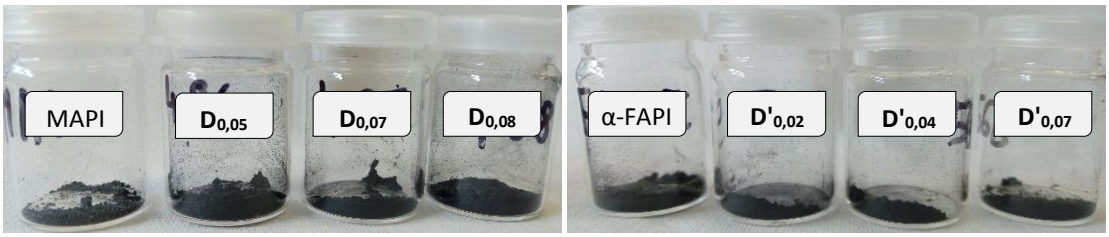
_chemical_formula_moiety	'C3 H12 I2 N2 O1'
_chemical_formula_sum	'C3 H12 I2 N2 O'
_symmetry_cell_setting	monoclinic
_symmetry_space_group	'P 1 21/c 1'
_cell_length_a	7.9196(2)
_cell_length_b	13.2157(4)
_cell_length_c	8.9757(2)
_cell_angle_alpha	90.00
_cell_angle_beta	95.926(2)
_cell_angle_gamma	90.00
_cell_volume	934.40(4)
_cell_formula_units_Z	4
_cell_measurement_temperature	293(2)
_diffrn_measured_fraction_theta_max	0.991
_diffrn_reflns_theta_full	76.39
_diffrn_measured_fraction_theta_full	0.991
_refine_ls_R_factor_gt	0.0497
_diffrn_radiation_wavelength	1.54184



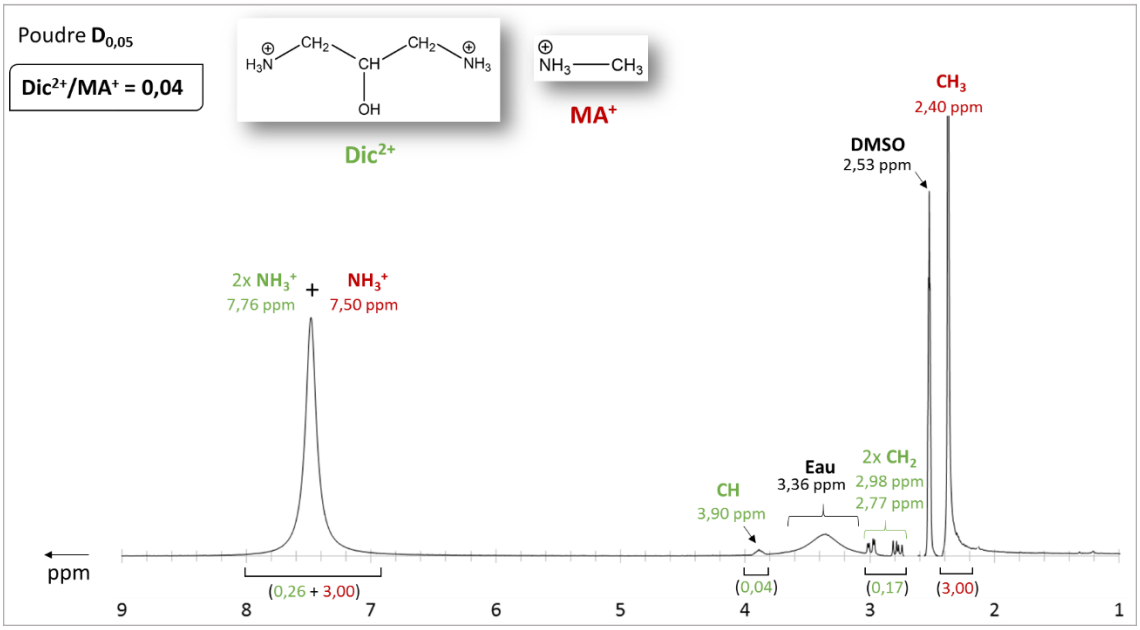
- **Annexe 50:** Diffractogrammes théorique et expérimental du sel $DicI_2$.

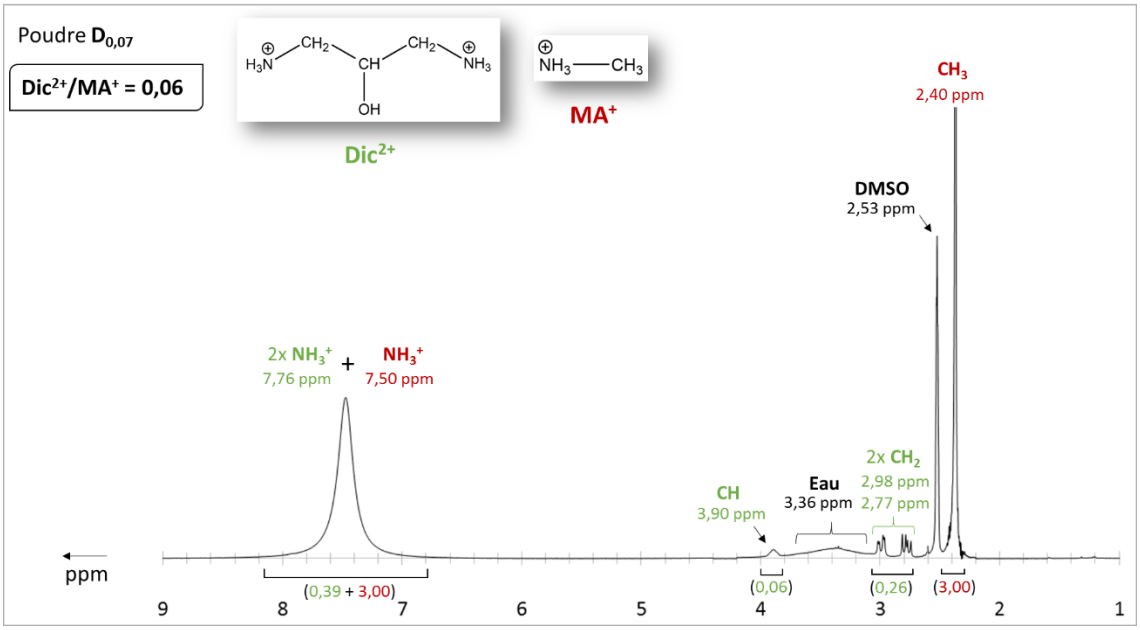


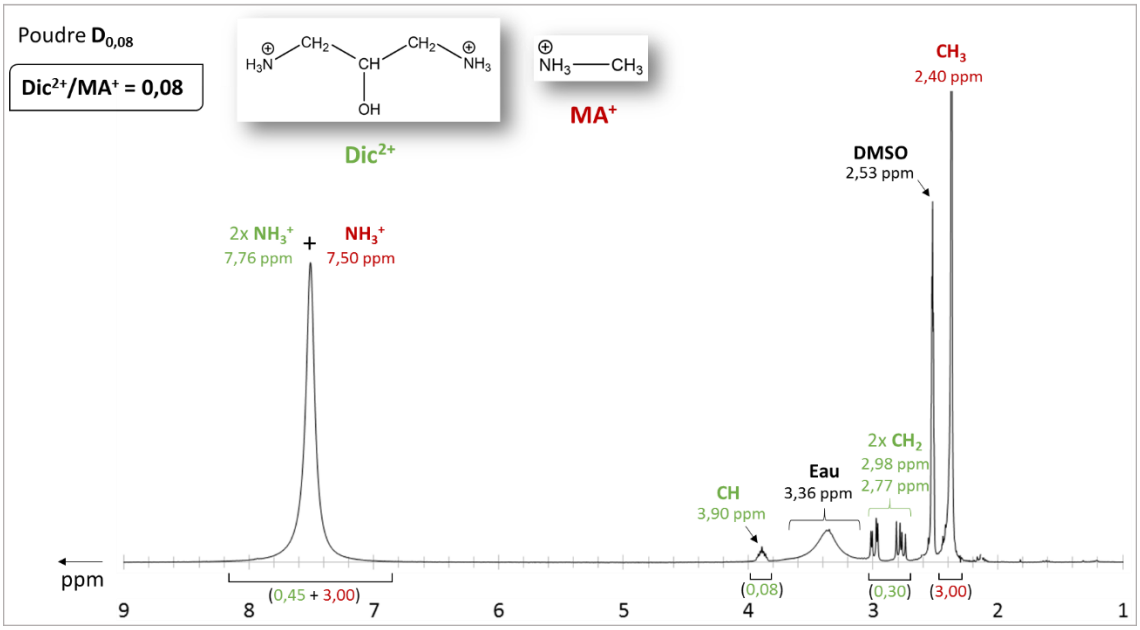
- **Annexe 51:** Photographie des poudres précipitées MAPI, α-FAPI, $\mathbf{D_{0,05}}$, $\mathbf{D_{0,07}}$, $\mathbf{D_{0,08}}$, $\mathbf{D'_{0,02}}$, $\mathbf{D'_{0,04}}$, et $\mathbf{D'_{0,07}}$.

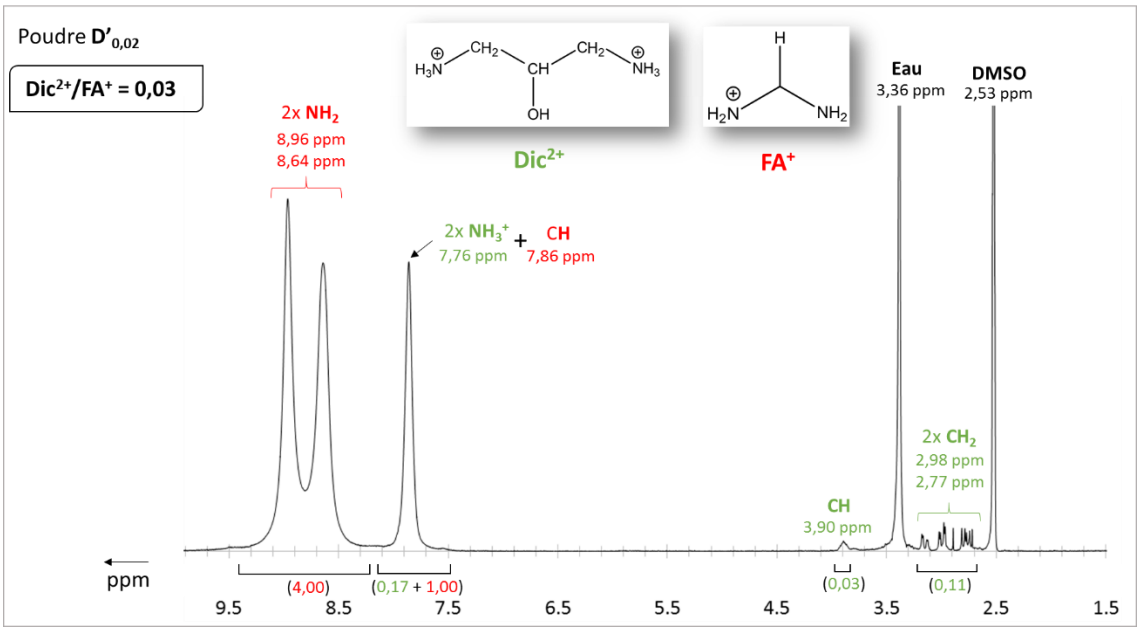


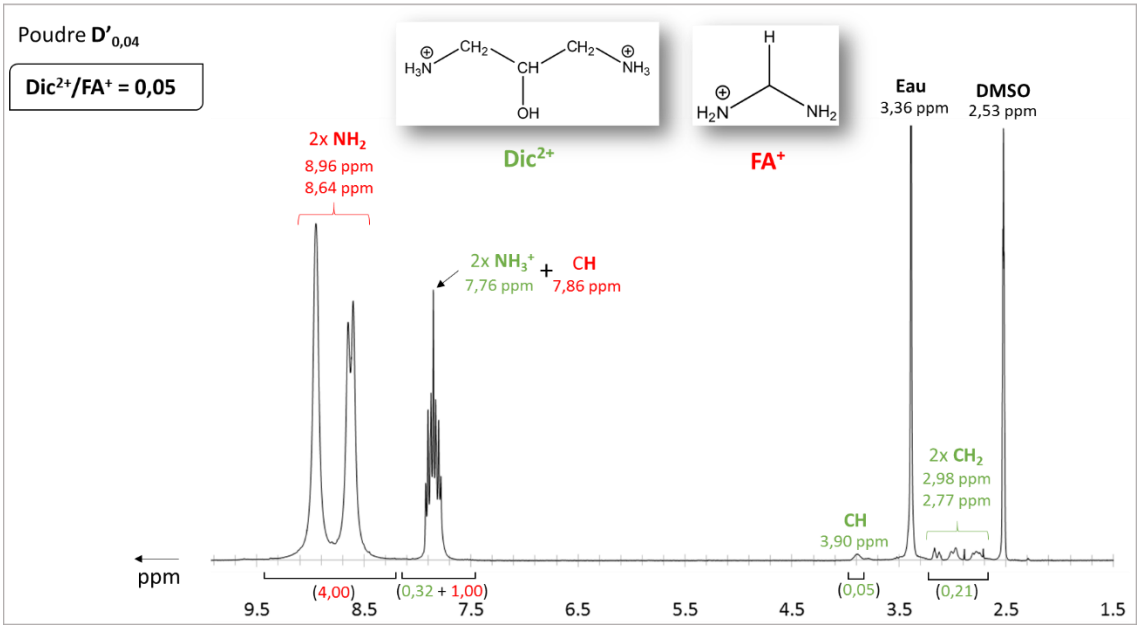
- **Annexe 52:** Spectres RMN ^1H en solution des poudres $\mathbf{D_{0,05}}$, $\mathbf{D_{0,07}}$, $\mathbf{D_{0,08}}$, $\mathbf{D'_{0,02}}$, $\mathbf{D'_{0,04}}$, et $\mathbf{D'_{0,07}}$.

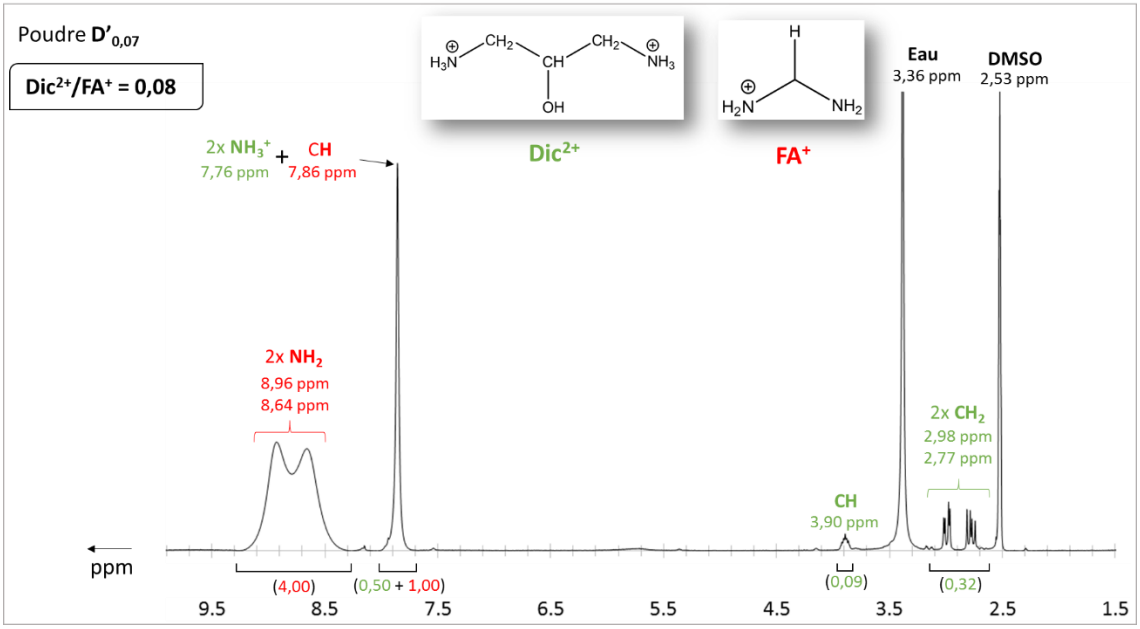



Poudre $D_{0,07}$
Dic^{2+}/MA^{+} = 0,06
Dic^{2+}
MA^{+}
CH_3
2,40 ppm
DMSO
2,53 ppm
2x NH_3^+
7,76 ppm
+
NH_3^+
7,50 ppm
2x CH_2
2,98 ppm
2,77 ppm
CH
3,90 ppm
Eau
3,36 ppm
ppm
(0,39 + 3,00)
(0,06)
(0,26)
(3,00)
9
8
7
6
5
4
3
2
1


Poudre $D_{0,08}$
Dic^{2+}/MA^{+} = 0,08
Dic^{2+}
MA^{+}
CH_3
2,40 ppm
DMSO
2,53 ppm
2x NH_3^+
7,76 ppm
+
NH_3^+
7,50 ppm
2x CH_2
2,98 ppm
2,77 ppm
CH
3,90 ppm
Eau
3,36 ppm
ppm
(0,45 + 3,00)
(0,08)
(0,30)
(3,00)
9
8
7
6
5
4
3
2
1


Poudre D'0,02
Dic2+/FA+ = 0,03
2x NH2
8,96 ppm
8,64 ppm
Dic2+
FA+
Eau
3,36 ppm
DMSO
2,53 ppm
2x NH3+ + CH
7,76 ppm 7,86 ppm
2x CH2
2,98 ppm
2,77 ppm
CH
3,90 ppm
ppm
(4,00)
(0,17 + 1,00)
(0,03)
(0,11)
9.5
8.5
7.5
6.5
5.5
4.5
3.5
2.5
1.5


Poudre D'0,04
Dic2+/FA+ = 0,05
2x NH2
8,96 ppm
8,64 ppm
Dic2+
FA+
Eau
3,36 ppm
DMSO
2,53 ppm
2x NH3+ + CH
7,76 ppm 7,86 ppm
2x CH2
2,98 ppm
2,77 ppm
CH
3,90 ppm
ppm
(4,00)
(0,32 + 1,00)
(0,05)
(0,21)
9.5
8.5
7.5
6.5
5.5
4.5
3.5
2.5
1.5



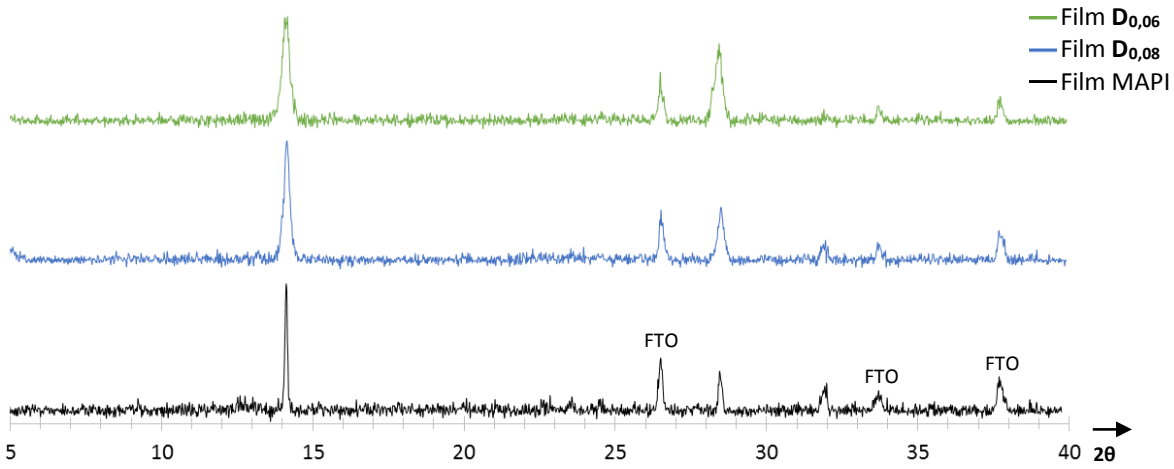
- **Annexe 53:** Résultats des analyses élémentaires (Pb, I, O, N, C, H) des poudres MAPI, **$D_{0,05}$**, **$D_{0,07}$**, et **$D_{0,08}$**.

				% massique						
	x	$(Dic)_{0,88x}(MA)_{1-0,76x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$	Mw ($g.mol^{-1}$)	Pb	I	O	N	C	H	
MAPI	0	$(MA)_1[Pb_1I_3]$	619.90	33.42 32.35	61.41 59.44	0 -	2.26 2.22	1.94 2.10	0.97 0.92	attendu mesuré
$D_{0,05}$	0.05	$(Dic)_{0,04}(MA)_{0.97}[Pb_{0.95}I_{2.95}]$	606.29	32.47 31.98	61.74 60.85	0.12 -	2.44 2.28	2.18 2.18	1.05 0.96	attendu mesuré
$D_{0,07}$	0.07	$(Dic)_{0,06}(MA)_{0.95}[Pb_{0.93}I_{2.93}]$	600.48	32.09 31.40	61.92 60.57	0.16 -	2.49 2.33	2.25 2.25	1.07 0.98	attendu mesuré
$D_{0,08}$	0.08	$(Dic)_{0,07}(MA)_{0.94}[Pb_{0.92}I_{2.92}]$	597.71	31.89 30.42	61.99 59.03	0.19 -	2.53 2.37	2.35 2.35	1.08 1.00	attendu mesuré
Erreur < 5% ; 5% < Erreur < 10% ; Erreur > 10%										

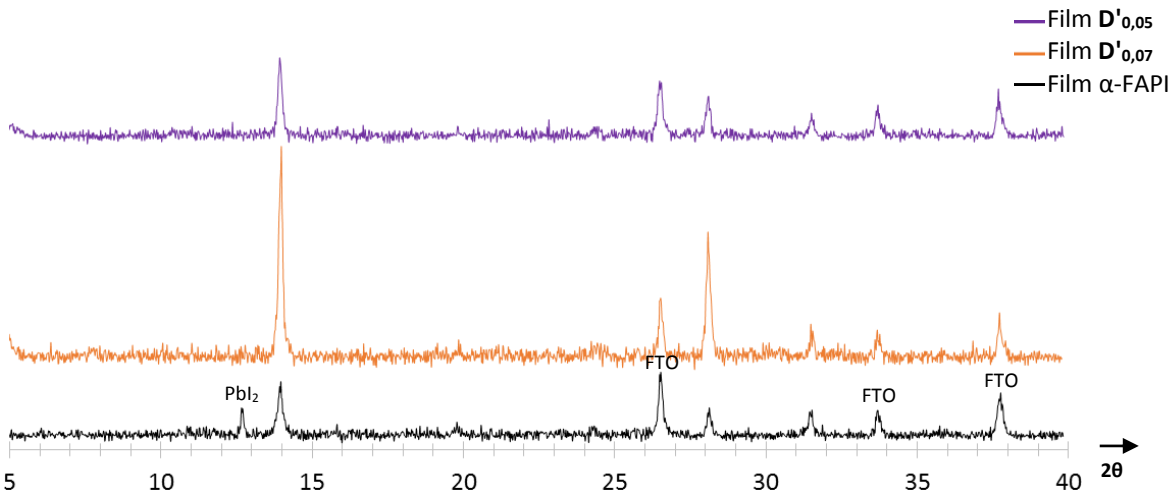
- **Annexe 54:** Résultats des analyses élémentaires (Pb, I, O, N, C, H) des poudres α-FAPI, **$D'_{0,02}$**, **$D'_{0,04}$**, et **$D'_{0,07}$**.

				% massique						
	x	$(Dic)_{0,11x}(FA)_{1-1,22x}[Pb_{1-x}I_{3-x}]$	Mw ($g.mol^{-1}$)	Pb	I	O	N	C	H	
α-FAPI	0	$(FA)_1[Pb_1I_3]$	632.90	32.74 32.12	60.15 59.02	0 -	4.42 4.24	1.90 1.97	0.79 0.73	attendu mesuré
$D'_{0,02}$	0.02	$(Dic)_{0,02}(FA)_{0.98}[Pb_{0.98}I_{2.98}]$	627.16	32.38 31.69	60.30 59.08	0.06 -	4.45 4.31	1.99 2.18	0.82 0.79	attendu mesuré
$D'_{0,04}$	0.04	$(Dic)_{0,04}(FA)_{0.96}[Pb_{0.96}I_{2.96}]$	621.82	31.99 31.55	60.41 59.72	0.11 -	4.52 4.25	2.11 2.27	0.86 0.79	attendu mesuré
$D'_{0,07}$	0.07	$(Dic)_{0,08}(FA)_{0.91}[Pb_{0.93}I_{2.93}]$	612.82	31.44 31.37	61.67 60.60	0.20 -	4.53 4.36	2.25 2.36	0.90 0.92	attendu mesuré
Erreur < 5% ; 5% < Erreur < 10% ; Erreur > 10%										

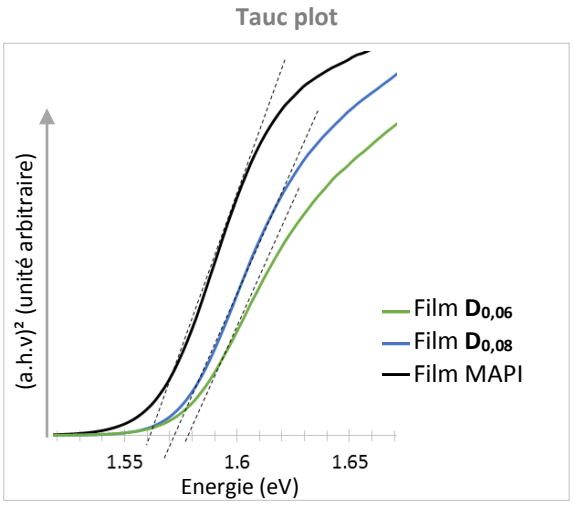
- **Annexe 55:** Diffractogrammes des films MAPI, $\mathbf{D_{0,06}}$, et $\mathbf{D_{0,08}}$.



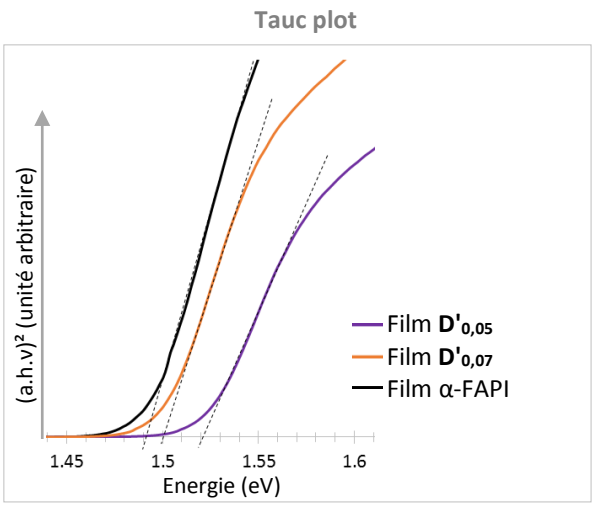
- **Annexe 56:** Diffractogrammes des films α-FAPI, $\mathbf{D'_{0,05}}$, et $\mathbf{D'_{0,07}}$.



- **Annexe 57:** Courbes Tauc plot des films MAPI, $\mathbf{D_{0,06}}$, $\mathbf{D_{0,08}}$, α-FAPI, $\mathbf{D'_{0,05}}$, et $\mathbf{D'_{0,07}}$.

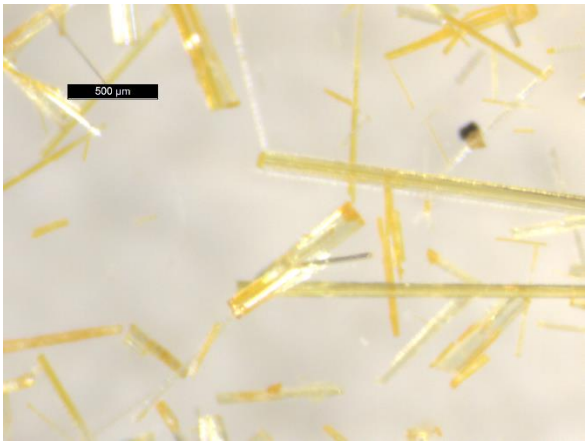


	Bande interdite optique
MAPI	1,56 eV
$\mathbf{D_{0,06}}$	1,57 eV
$\mathbf{D_{0,08}}$	1,58 eV

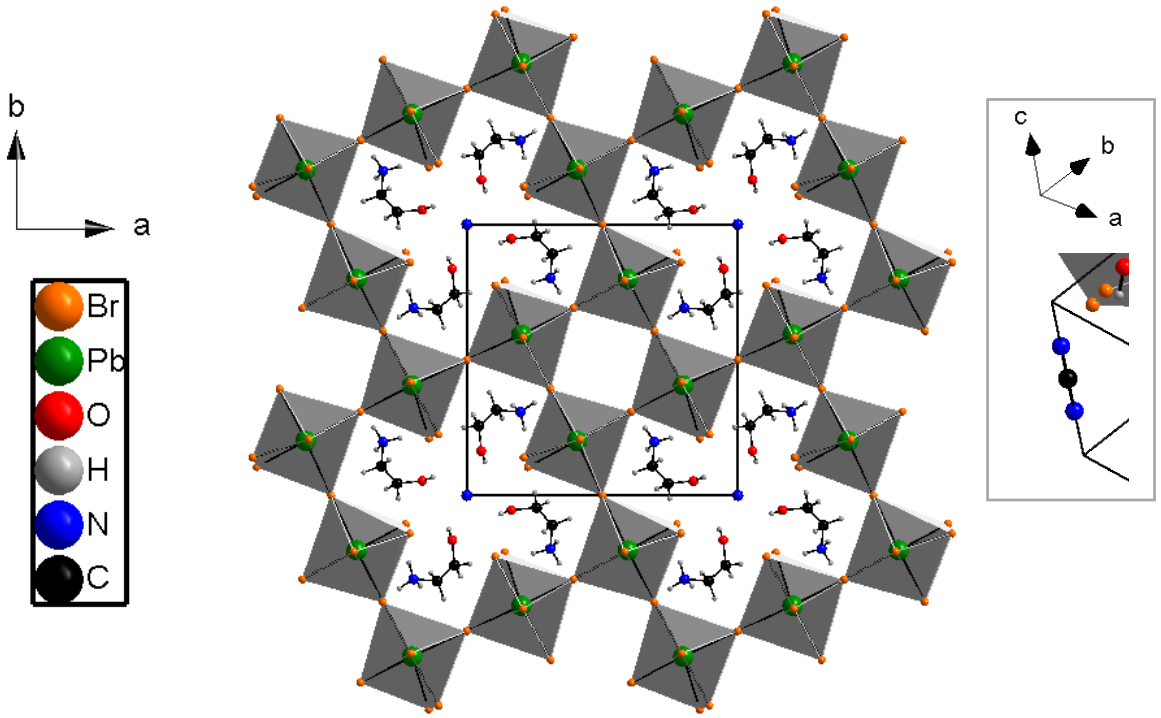


	Bande interdite optique
α-FAPI	1,49 eV
$\mathbf{D'_{0,05}}$	1,50 eV
$\mathbf{D'_{0,07}}$	1,52 eV

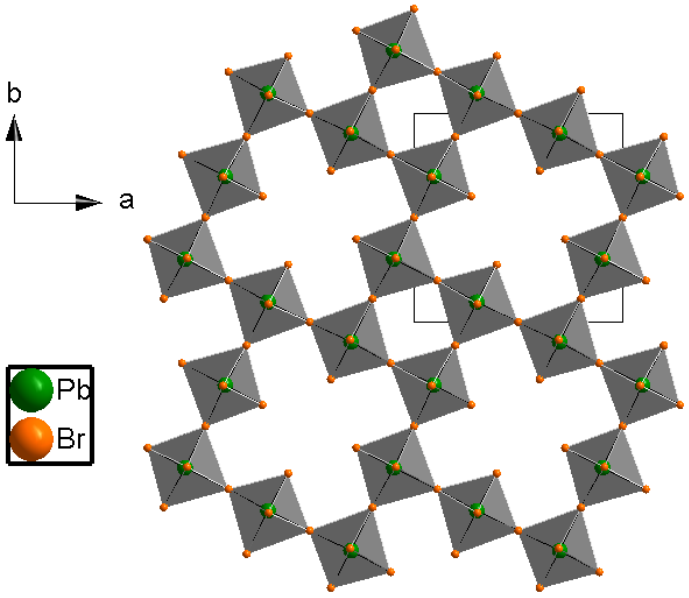
- **Annexe 58:** Photographie des cristaux *d*-$MAPbBr_3$-$\mathbf{H_x}$.



- **Annexe 59:** Projection selon l'axe c de la structure du *d*-$FAPbBr_3$-**Hx** (x = 0,20).

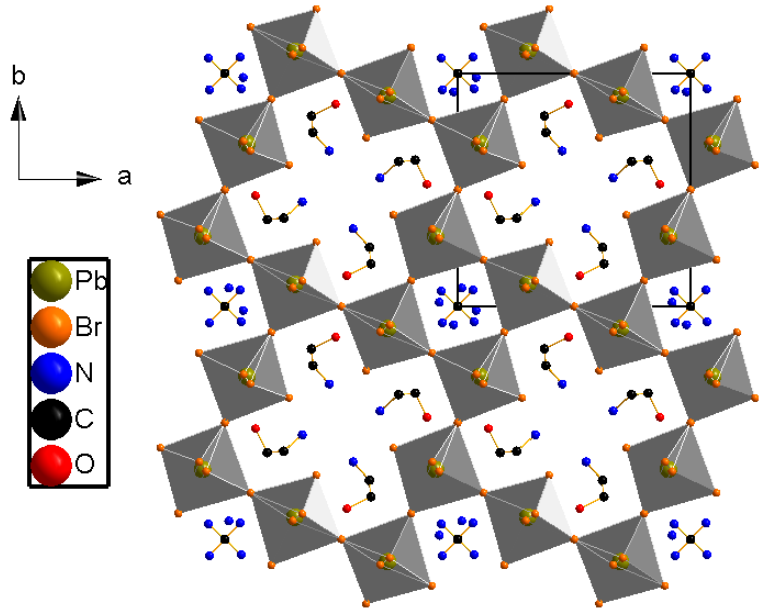


- **Annexe 60:** Projection selon l'axe c de la structure du *d*-$CsPbBr_3$-**Hx** (x = 0,20).

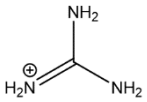


a = b = 13,8301 Å
c = 6,0147 Å
α = β = γ = 90°
V = 1150,4 $Å^3$
Tétragonale P-4 (n°81)
Contenu de la maille : $[Pb_4Br_{14}]$
Reliabilité: 10,87 %

- **Annexe 61:** Projection selon l'axe c de la structure du *d*-GuaPbBr$_3$-**Hx** (x = 0,20).

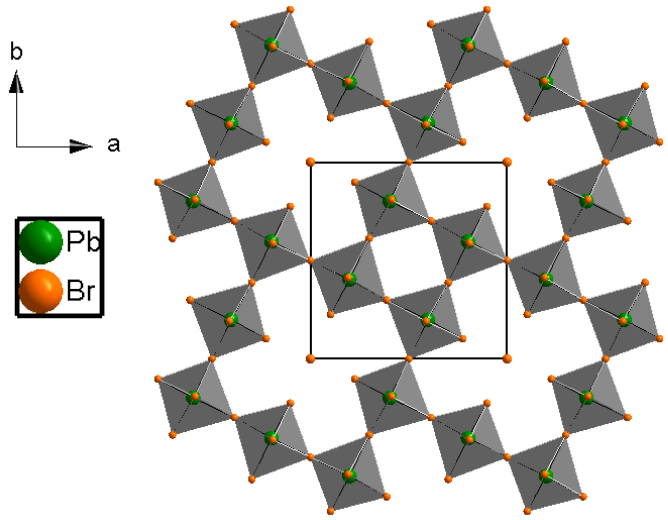


a = b = 13,7555 Å
c = 5,9617 Å
α = β = γ = 90°
V = 1128,0 Å^3
Tétragonale P-4 (n°81)
Contenu de la maille : $O_4N_{12}C_9[Pb_4Br_{14}]$
Reliabilité: 9,01 %

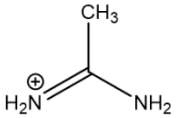


Gua$^+$

- **Annexe 62:** Projection selon l'axe c de la structure du *d*-AcPbBr$_3$-**Hx** (x = 0,20).

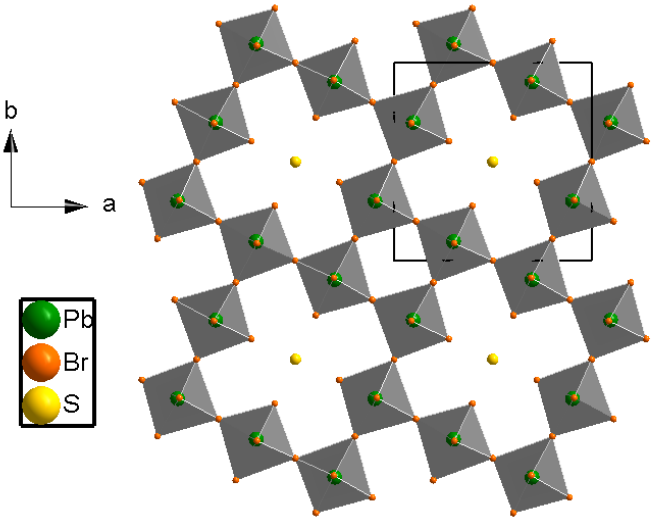


a = b = 13,9472 Å
c = 6,0538 Å
α = β = γ = 90°
V = 1177,6 Å^3
Tétragonale P-4 (n°81)
Contenu de la maille : $[Pb_4Br_{14}]$
+ Supplément Br^- en (0; 0; 0)
Reliabilité: 9,38 %

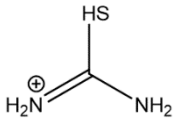


Ac$^+$

- **Annexe 63:** Projection selon l'axe c de la structure du *d*-TAPbBr$_3$-**Hx** (x = 0,20).

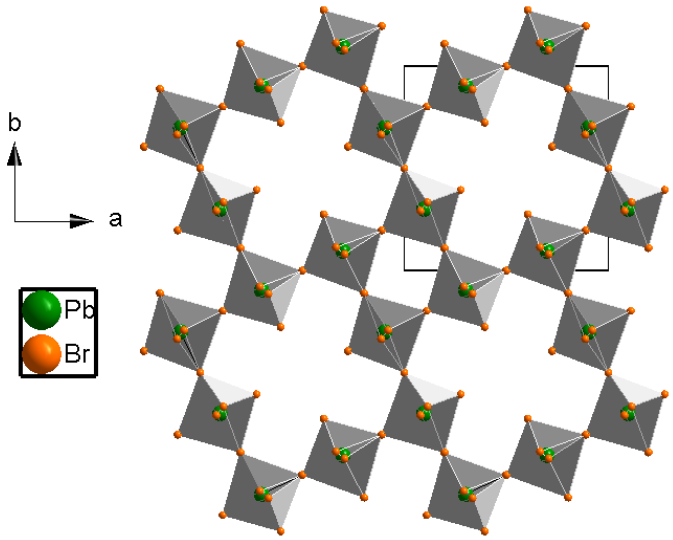


a = b = 13,8366 Å
c = 6,0189 Å
α = β = γ = 90°
V = 1152,3 Å^3
Tétragonale P4 (n°75)
Contenu de la maille : [Pb$_4$Br$_{14}$]
+ Supplément Soufre en (0; 0; 0)
Reliabilité: 6,06 %



TA$^+$

- **Annexe 64:** Projection selon l'axe c de la structure du *d*-MAPbBr$_3$-**Tx** (x = 0,20).



a = b = 13,7442 Å
c = 5,963 Å
α = β = γ = 90°
V = 1126,4 Å^3
Tétragonale P-4 (n°81)
Contenu de la maille : [Pb$_4$Br$_{14}$]
Reliabilité: 9,41 %

UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

université angers

Titre : Pérovskites Halogénées pour l'électronique.

Mots clés : Pérovskites Halogénées, ingénierie du matériau, facteur de Goldschmidt, photovoltaïque, stabilité.

Résumé : Bien que très prometteuses, les cellules solaires de 3ème génération à base de Pérovskites Halogénées souffrent d'une durée de vie trop faible, en raison d'une forte instabilité du matériau Pérovskite vis-à-vis de l'humidité dans l'air. Depuis 10 ans, de nombreuses recherches ont permis d'améliorer considérablement la durée de vie de ces cellules, en partie grâce à l'ingénierie du matériau Pérovskite.
C'est dans ce contexte que se situent les résultats de cette thèse. Dans ce manuscrit, est reportée la découverte de la nouvelle famille des Pérovskites Halogénées déficientes en Plomb (ou Étain) et en Iode (ou Brome), abrégée *d*-PHs. Les *d*-PHs, en particulier les Iodoplombates, présentent une structure Pérovskite 3D allégée en Plomb, et tolèrent l'incorporation de cations qui outrepassent la limitation imposée par le facteur de Goldschmidt. Les *d*-PHs Iodoplombates montrent des propriétés optoélectroniques adaptées pour une application en cellules solaires. De plus, ces *d*-PHs sont plus stables à l'air libre, vis-à-vis de l'humidité. De manière remarquable, certaines de ces *d*-PHs montrent une stabilité plus de dix fois supérieure à celle de leurs homologues Pérovskites non déficientes.
Cette famille *d*-PHs ouvre une nouvelle voie pour la chimie des Pérovskites Halogénées de structure 3D, et offre aussi la possibilité d'allier performance et stabilité pour les cellules solaires Pérovskites.

Title: Halogenated Perovskites for electronics.

Keywords: Halogenated Perovskites, material engineering, Goldschmidt factor, photovoltaic, stability.

Abstract: Although the Halogenated Perovskites based 3rd generation of solar cells are very promising, they suffer from a too short lifetime, which is due to a high instability of the Perovskite material towards the moisture in air. Since 10 years, many studies have considerably improved the lifespan of these solar cells, thanks in part to the engineering of the Perovskite material.
That is in this context that the results of this thesis are located. Here, in this manuscript, the discovery of the new family of lead (or Tin) and Iodide (or Bromide) deficient Halogenated Perovskites is reported (abbreviated *d*-PHs). The *d*-PHs, particularly the Iodoplumbates *d*-PHs, present a lead lightened 3D Perovskite structure, and tolerate the incorporation of cations that don't respect the imposed limitation from the Goldschmidt factor. The Iodoplumbates *d*-PHs show suitable optoelectronic properties for an application in solar cells. Moreover, this *d*-PHs are more stable in open air, towards moisture. Remarkably, some of these *d*-PHs show a stability more than ten times higher than the stability of their non-deficient Perovskite counterparts.
This *d*-PHs family opens up a new path for the chemistry of the 3D-structure Halogenated Perovskites, and also offers the possibility to combine efficiency and stability for Perovskites solar cells.