Propriétés optiques des pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaique

Hiba Diab

▶ **To cite this version:**

Hiba Diab. Propriétés optiques des pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaique. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLN061 . tel-01708869

HAL Id: tel-01708869
https://theses.hal.science/tel-01708869

Submitted on 14 Feb 2018

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

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

université PARIS-SACLAY

NNT : 2017SACLN061

Thèse de doctorat

Propriétés optiques de pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque

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

École doctorale n°572 Onde et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat: Optique et Photonique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 10 novembre 2017, par

Hiba DIAB

Composition du Jury :

Jean-François Guillemoles Directeur de Recherche, CNRS	Président
Guillaume Cassabois Professeur, Université de Montpellier	Rapporteur
Stefan Haacke Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
Maria Chamarro Professeur, Université de Pierre et Marie Curie	Examinatrice
Emmanuelle Deleporte Professeur, ENS Paris Saclay	Directrice de thèse
Damien Garrot Maître de conférences, Université de Versailles-Saint-Quentin	Invité

"الحمدلله الذي بنعمته تتم الصالحات"

A mes très chers parents..à mes frères..
A l'âme de mon oncle
A l'homme de ma vie
A ma soeur Iman
A ma petite Yara

Remerciements

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries. ». Marcel PROUST

L'achèvement de ce travail de thèse est une grande satisfaction et une immense fierté. Il est maintenant temps d'adresser des remerciements distingués et chaleureux à toutes les personnes qui ont cru en moi et qui m'ont soutenue chacune à sa manière au cours de ces années. Je me dois de remercier beaucoup de gens qui ont rendu mon séjour parisien si agréable et si enrichissant, et ma thèse une expérience épanouissante sur le plan personnel et professionnel.

J'adresse mes remerciements à M. Stefan Haacke et M. Guillaume Cassabois de m'avoir fait l'honneur de rapporter mon manuscrit de thèse. Je remercie également Mme. Maria Chamarro et M. Jean-François Guillemoles qui ont été examinateurs dans mon jury de thèse. Merci à tous d'avoir pris le temps de lire et d'évaluer mon travail.

Je tiens à remercier grandement Emmanuelle Deleporte, ma directice de thèse, de m'avoir accordée ce sujet extrêmement intéressant et compétitif, tout en profitant de son impressionnante expérience et son enviable parcours scientifique. Merci pour le bel exemple que tu m'as donnée ; celui d'une femme passionnée, engagée, épanouie..celui d'une « star ». C'est une fierté pour moi d'avoir été ta thésarde ! Merci pour la confiance que tu m'as donnée, pour ton soutien, ta disponibilité malgré ton agenda toujours surbooké, pour nos discussions diverses qui m'ont beaucoup appris. Et, merci pour la lecture méticuleuse de mon manuscrit de thèse !

Je suis extrêmement reconnaissante à Damien Garrot qui a encadré ma thèse au jour le jour. Merci pour ta disponibilité qui n'a pas fait défaut, ta patience et ta pédagogie. Mon travail n'aurait pu être mené à bien sans ton aide précieuse, tes conseils et tes remarques exigeantes mais pertinentes. Merci d'avoir été un encadrant très attentif tout au long de ma thèse. Un grand merci pour les corrections précieuses de mon manuscrit. Pour tout ce que tu m'a appris pendant ces trois années, je tiens à t'exprimer toute ma gratitude.

J'associe à ces remerciements Jean-Sébastien Lauret qui par ses conseils et ses connaissances a beaucoup contribué au bon déroulement de ma thèse. Merci de m'avoir

coachée au début de mon séjour en S10 et m'avoir appris des astuces de réglages optiques. Je me souviendrais toujours du premier repas sushi, étape d'intégration dans l'équipe, et des réunions sushi/pizza. Merci pour ton optimisme, ta gentillesse, ton encouragement pour les séances Zumba ! ! Merci pour ton oreille attentive et ton visage souriant.

Je tiens à remercier sincèrement tous les membres de la direction du laboratoire Aimé Cotton pour leur accueil chaleureux. Mes remerciements vont également aux différents services du laboratoire. Merci à Jérôme Bernier et Michèle Hoffman du service informatique qui ont dû réparé ces derniers temps plusieurs fois mon gentil pc. Merci à l'ensemble du personnel de l'atelier mécanique, en particulier Daniel, à qui j'ai demandé pas mal de choses et qui était toujours accueillant. Merci à Bruno et Pascal du bureau d'études. Un grand merci à Hervé Michel qui a toujours répondu "OK Hiba" à une infinité de services durant ces années !

Merci aux doctorants du LAC, qui sont devenus plus que collègues, des amis. Je vous souhaite tous le meilleur en toute chose. Merci pour les picnics, les pauses café/thé, les fous rires, les discussions, le soutien moral, les repas doctorants...Mention spéciale à Aliou avec qui j'ai partagé cette période de rédaction, ses difficultés et son stress. Je me souviendrais longtemps de nos longues discussions dans la bibliothèque du LAC, qui était mon bureau de rédaction. Et, oui souvent je devais arrêter cette discussion pour pouvoir travailler ! ! Désolée si je n'ai pas assez écouté un de ces jours..
Mention spéciale aussi à Ferdinand mon fournisseur d'échantillons et le meilleur cuisinier de boîtes Picard ! ! Merci pour les échantillons, pour tes réponses à mes questions de chimie, pour ton humour, pour les burgers qu'on a mangé plusieurs mercredis..pour les smileys et les messages sur mon bureau ! ! Pour avoir partagé nos aventures sur le fameux RER B !
Je voulais aussi remercier Khaoula et Katia de m'avoir accompagnée tout au début de ma thèse. Merci à Géraud pour les discussions que nous avons eu..je pense particulièrement aux derniers jours de manip avant le début de la rédaction. Merci de m'avoir aidée à me relancer dans LabView !
Une pensée particulière à Shen, Cosmes et Paul, à qui je souhaite une très bonne continuation !

Je me dois de remercier Gaëlle qui m'a apportée beaucoup de soutien et d'affection. Merci pour ta gentillesse, ton écoute et tes encouragements quand j'avais vraiment besoin : « Salut Miss ! ! Il faut que tu te reposes ».

Je réserve des remerciements très particuliers et très chaleureux à Lucile et Julie. L'amitié n'est pas forcément une question de temps, c'est une question de bons coeurs, de rires et de larmes partagés..Vous êtes un vrai exemple ! Beaucoup de moments inoubliables à citer..la Zumba, ton spectacle de fin d'année "petite" Lucile, les

discussions sur les préparations de ton mariage Julie, la soirée du Ramadan, toutes nos « petites » pauses..Merci de m'avoir écoutée, de m'avoir soutenue et rassurée mes craintes. Je ne me souviens pas comment on est devenue si proche mais peu importe je ne l'oublierais jamais ! Je vous souhaite toute la réussite, tout le bonheur et toute la sérénité. Je vous attends bientôt au Liban !

Merci à Luca, Kahina et Anne Cournol qui se sont avérées être de très belles rencontres.

Un grand merci à Sylvie qui était tout au long de mon séjour au LAC une maman, une amie ! Merci pour ta bonne humeur éternelle, ton sourire angélique tous les matins ! Merci à Sakina pour son soutien et ses jolis compliments.

J'ai effectué deux stages au sein de l'équipe Nano3 du LAC. Je tiens à remercier tous les membres de cette équipe. Merci à Alain Sarfati pour les moments courts mais précieux, pour les recommandations que tu m'a faites..Tu as toujours fait preuve d'une gentillesse et d'un respect inégalables. Je remercie Pierre Billaud pour sa pédagogie et sa bienveillance. Merci à Chloé Geller et Gaylord Tallec..Tata et Tonton qui ont toujours été à mes côtés. Je remercie tous les stagiaires de l'équipe avec lesquelles j'ai passé des moments agréables.
Je suis particulièrement gré à Nouari Kebaili. Merci pour ton soutien indéfectible, ton enthousiasme contagieux et ton amitié..pour beaucoup d'agréables moments passés ensemble..pour les délicieuses crêpes et les délicieux couscous, notamment celui de ta maman que je tiens à remercier également avec tous les membres de ta famille. Aucun mot ne saurait t'exprimer mon respect et ma considération..et je ne te remercierai jamais assez pour ton amabilité, tes conseils, ton aide, ta générosité..

Je remercie sincèrement Ahmad Itawi qui m'a beaucoup aidé quand je venais d'arriver en France. Pour toute l'aide que tu m'a apportée, j'en suis reconnaissante.

Un grand merci du fond de mon coeur à mon ami, j'en suis fière d'être son ami, Hassan Esper. Merci pour toutes les soirées humouristiques certes mais toujours extrêmement intéressantes, toutes les discussions, toutes les sorties. Merci pour l'affection et le soutien que tu cachais toujours derrière ton sourire le plus beau et tes blagues qui ne s'arrêtent jamais. Merci à Nehmat également pour le bel exemple qu'elle m'a donnée avec sa présence toujours élégante et ses mots encore plus élégants ! Je pense aussi à leurs filles Jade, Myra et Lynn..je vous aime !

Je ne peux oublier de remercier ma famille française Frédérique, Pascal, Esteban et Léa..Arrivée dans votre maison, j'étais locataire. Sortie après deux ans, je suis devenue fille pour mes parents français que vous êtes !

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis en France et au Liban. Un merci tout chaleureux à Maya et Riham avec lesquelles j'ai partagé non seulement quelques

dizaines de mètres carrés mais une infinité de moments inoubliables, de souvenirs et beaucoup de rires et de difficultés. J'associe à ces remerciements Issaad, le rayon de soleil de notre quintet d'amies. Bon courage pour votre dernière ligne droite futures Docteurs !
Merci à Lina pour sa gentillesse ultime et son sourire le plus agréable. Merci pour ton soutien ! Et, surtout pour les boîtes de soupe et de patisseries..un vrai régal à déguster entre voisines.

Ce sont bien plus que des remerciements que j'aimerais formuler à toi, Iman. Mes remerciements ne pourront jamais égaler ton grand coeur qui m'a apporté beaucoup de soutien et beaucoup d'amour. Mon âme soeur avec laquelle j'ai pris l'avion pour commencer cette aventure parisienne, avec laquelle j'ai partagé des pleures et des rires. Avec toi, j'ai appris à cuisiner, à partager mon lit, mes vêtements, à faire du "co-chaussurage". Avec toi, j'ai appris à avoir une soeur et à l'être. Merci à Nasser toujours présent, toujours accueillant, toujours souriant.

Merci également à Jana mon amie d'enfance pour son écoute et son amitié précieuse. Merci à Ahmad Chaker pour son soutien, pour toutes les discussions sérieuses et moins sérieuses. Je tiens à remercier aussi Souha Nazir pour les jolis moments et les petits secrets que nous avons dû partagé. Un merci tout particulier à Soha Melhem pour sa bonté inégalable, ses mots toujours encourageants et son amitié très précieuse.

Les remerciements ne suffisent guère pour vous exprimer, très chers papa et maman, l'amour, l'estime, le respect et le fort attachement que j'ai toujours eu pour vous. Si j'ai eu le courage de prendre l'avion le 17 septembre 2012 à 16h pour arriver en France et continuer mes études supérieures, c'est grâce à vous. Cette réussite est le fruit de vos sacrifices, de votre affection qui m'a toujours comblée, de vos efforts. Vous qui ont toujours su mettre mes projets et ma réussite en priorité. Vous qui ont toujours su me soutenir, m'aimer et m'apprendre à aimer. Votre présence est le pilier essentiel de ce que je suis et ce que je serais.
A mes frères, la prunelle de mes yeux, j'exprime tout mon amour et tous mes voeux de réussite, de sérénité et de bonheur. Vous êtes mes amis d'enfance, mes compagnons d'hier et mes héros d'aujourd'hui.

Enfin, mais non des moindres, tous mes remerciements à l'homme de ma vie, Mourtada. Merci d'être toujours à mes côtés, source de soutien inconditionnel et irremplaçable. Tu as été toujours présent pour écarter les doutes, soigner les blessures, me combler de tendresse et partager la réussite et la joie. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, le respect et le dévouement que j'éprouve pour toi..mon ami, mon compagnon de vie, mon mari bien aimé !

Table des matières

Introduction **1**

I Les pérovskites halogénées hybrides organiques-inorganiques **3**

1 Les pérovskites halogénées hybrides : une nouvelle classe de semi-conducteurs . . . 4
1.1 Historique . . . 4
1.2 Applications : cellules solaires à base de pérovskites hybrides 3D 5
1.2.1 Les défis de la filière pérovskite . . . 5
1.2.2 Progression rapide au niveau des rendements . . . 6
1.3 Composition des pérovskites hybrides . . . 9
2 Méthodes de synthèse . . . 12
2.1 Techniques de dépôt d'une couche mince de pérovskites . . . 12
2.1.1 Spin-coating . . . 12
2.1.2 Dip-coating . . . 15
2.1.3 Atomic Layer Deposition . . . 16
2.1.4 Chemical Vapor Deposition (CVD) . . . 18
2.1.5 Hot Casting . . . 19
2.2 Techniques de formation de monocristaux de pérovskites . . . 21
2.2.1 Cristallisation par diminution progressive de la température . . . 21
2.2.2 Drop casting . . . 22
2.2.3 Antisolvent vapor-assisted crystallization (AVC) . . . 22
2.2.4 Cristallisation en solution . . . 23
2.2.5 Cast-Capping . . . 26
2.2.6 Conclusion sur les méthodes de synthèse . . . 26
3 Les pérovskites hybrides 3D . . . 27
3.1 Structure cristalline . . . 27
3.2 Structure électronique . . . 29
3.3 Propriétés de transport . . . 34
3.4 Flexibilité chimique . . . 35
3.4.1 Le cation organique . . . 36
3.4.2 Le cation métallique . . . 38

3.4.3 L'halogénure . . . 39
4 Propriétés optiques et excitoniques . . . 40
4.1 Absorption bande-à-bande . . . 40
4.2 Exciton . . . 42
4.2.1 Excitons de Wannier-Mott . . . 43
4.2.2 Excitons de Frenkel . . . 45
4.3 Propriétés optiques dans les pérovskites 3D . . . 45
4.3.1 Impact de la morphologie sur les propriétés optiques 46
4.3.2 Les défauts . . . 48
4.3.3 Absorption en fonction de la température . . . 49
4.3.4 Émission en fonction de la température . . . 50
4.3.5 Energie de liaison des excitons . . . 52
4.3.6 Bilan . . . 55
5 Conclusion . . . 56

II Méthodes de synthèse et de caractérisation optiques et structurales 57
1 Synthèse chimique . . . 57
1.1 La préparation des sels d'halogénures d'ammonium . . . 57
1.1.1 Synthèse des sels d'ammonium 3D . . . 58
1.2 Mise en solution des précurseurs de la pérovskite . . . 58
1.3 Le dépôt et la mise en forme des pérovskites . . . 59
1.3.1 Synthèse de couches minces au LAC . . . 59
1.3.2 La synthèse des cristaux . . . 61
2 Techniques de caractérisation . . . 64
2.1 Caractérisation structurale . . . 64
2.1.1 Diffraction X . . . 64
2.1.2 Profilométrie . . . 66
2.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) . . . 66
2.2 Techniques de caractérisation optique . . . 67
2.2.1 Spectroscopie d'absorption optique . . . 67
2.2.2 Spectroscopie de photoluminescence (PL) . . . 69
2.2.3 Photoluminescence résolue en temps . . . 71
2.2.4 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE) 72
2.2.5 Spectroscopie de cathodoluminescence (CL) . . . 74
2.2.6 Micro-photoluminescence (micro-PL) . . . 75
3 Conclusion . . . 76

III Propriétés optiques et effets excitoniques de la pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$ 77
1 Introduction . . . 77
2 Caractérisation structurale des échantillons . . . 79
3 Propriétés excitoniques de MAPI . . . 81
3.1 Évolution thermique de l'émission de MAPI . . . 81

3.2 Nature de l'émission à haute énergie . . . 83
3.3 Couplage électron-phonon . . . 84
3.4 Évolution de l'intensité et dynamique de luminescence . . . 86
3.4.1 Extinction de la luminescence . . . 86
3.4.2 Dynamique de recombinaison . . . 88
3.5 Comparaison des propriétés optiques des monocristaux et de couches minces polycristallines de MAPI . . . 89
3.6 Nature des états de défauts . . . 92
3.6.1 Origine de la bande BE_2 . . . 94
3.6.2 Origine de la bande BE_1 . . . 95
3.7 Conclusion . . . 97
4 Impact de la transition de phase tétragonale-orthorhombique sur les propriétés optiques du matériau . . . 97
4.1 Étude de la transition de phase en absorption sur les films minces 98
4.2 Comparaison des spectres d'absorption et de PL pour des films minces . . . 99
4.3 Cycle d'hystérésis mesuré en photoluminescence . . . 100
4.4 Caractéristiques de l'émission autour de la transition de phase 104
4.5 Dynamique de l'émission de PL . . . 106
4.6 Conclusion . . . 109

IV Impact de la réabsorption sur les propriétés d'émission et les dynamiques de recombinaison des pérovskites 3D 111
1 Émission et absorption des monocristaux et couches minces de $CH_3NH_3PbX_3$ (X :I,Br,Cl) . . . 111
1.1 Coefficient d'absorption . . . 112
1.2 Émission des monocristaux et couches minces . . . 112
2 Propriétés de surface et de volume des monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$ . . . 116
2.1 Etat de surface des monocristaux . . . 116
2.2 Spectroscopie de cathodoluminescence résolue en profondeur . 117
2.2.1 Simulation des spectres de CL . . . 119
2.2.2 Homogénéité de la luminescence des cristaux . . . 123
2.2.3 Dégradation des monocristaux sous cathodoluminescence . . . 124
2.3 Spectroscopie de photoluminescence . . . 125
2.4 Effets de la réabsorption . . . 130
2.5 Transparence partielle des monocristaux de pérovskite . . . 131
3 Dynamiques de recombinaison en surface et en transmission . . . 133
4 Conclusion . . . 138

Conclusion and perspectives 138

Annexes **143**

A Déconvolution des pics d'émission **143**

B Simulation des spectres de cathodoluminescence **145**

C Coefficient d'absorption de $CH_3NH_3PbBr_3$ **146**

Table des figures

I.1 Nombre d'articles publiés sur les pérovskites halogénées de 2011 jusqu'au 15 septembre 2017. 3
I.2 Charte des rendements de différentes filières de cellules solaires. Source : NREL Chart ; http ://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency chart.jpg [1] 4
I.3 Schéma d'une cellule de Graetzel (ou « Dye-Sentitized Solar Cell ») . 7
I.4 Principe de fonctionnement d'une cellule de Graetzel 7
I.5 Schéma d'une cellule à architecture planaire. 8
I.6 Schéma d'une cellule Tandem 9
I.7 Structure cristalline des pérovskites 3D 10
I.8 Sous-famille de pérovskites 2D ayant (a) un cation organique monoammonium ou (b) un cation organique diammonium. 11
I.9 Structure électronique des pérovskites 2D 11
I.10 Représentation schématique de la famille des pérovskites hybrides de formule générale $(R\text{-}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{m+3}$, cas de m = 1, 2, 3 et ∞, $A^+ = CH_3NH_3^+$ 12
I.11 Le protocole du dépôt par spin-coating 13
I.12 Procédure de formation de la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ en deux étapes sur substrat de TiO_2 [2] 14
I.13 Images MEB montrant un film de $CH_3NH_3PbI_3$ déposé sur une couche mésoporeuse de TiO_2 (a) en une seule étape et (b) en deux étapes séquentielles [2] 15
I.14 (a) Dépôt par dip-coating du sel inorganique PbX_2, (b) Immersion du substrat enduit de PbX_2 dans la solution contenant le cation organique 16
I.15 Spectres d'absorbance d'un film de PbI_2 (1), d'un film de MAPI obtenu par spin-coating (2) et d'un film de MAPI obtenu par dip-coating [3]. 17
I.16 Processus de formation de la pérovskite MAPI par dépôt de couches minces atomiques, Atomic Layer Deposition (ALD) [4]. 17
I.17 Images AFM montrant la progression de l'état de surface durant le processus de formation de la pérovskite par ALD [4]. R_a est la rugosité moyenne, D est la taille des grains. 18
I.18 Illustration schématique de la formation de la pérovskite par CVD [5]. 18

I.19 Image MEB d'un film de pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ obtenu par dépôt en phase vapeur [5]. 19
I.20 Schéma descriptif de l'obtention d'un film de pérovskites avec des grains cristallins millimétriques par hot-casting [6] 20
I.21 (a) Image optique montrant des grains de taille millimétrique obtenus avec la méthode de Hot Casting, (b) : Comparaison de la taille des grains en fonction de la température du substrat, par la méthode du hot-casting et les méthodes classiques de post-recuit [6] 20
I.22 Images MEB pour des films obtenus : avec des méthodes de post-recuit classiques (a) sans recuit, (b) recuit à 100 °C pendant 20 minutes ; et avec la méthode de hot-casting (c) à 120 °C et (d) à 180 °C. 21
I.23 Exemple de monocristaux synthétisés par le principe de diminution de la température [7]. 22
I.24 Schéma représentatif du procédé d'AVC [8] 23
I.25 Le principe de croissance des cristaux « Top-Seed Solution Growth » proposé par Q. Dong et al. [9]. 24
I.26 (a) Illustration du principe de la méthode ITC « Inverse Temperature Crystallization ». Images de la croissance des cristaux (b) de MAPI et (c) de MAPbBr en fonction du temps [10]. 25
I.27 Photos des cristaux synthétisés $CH_3NH_3PbX_3$, (A,B) X = Cl ; (C) X = Br ; (D) X = I [11] 26
I.28 gauche : Schéma illustratif du principe de la méthode de cast capping ; droite : exemple de cristaux obtenus [12] 27
I.29 Modèle de structure des phases (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique de MAPI. 28
I.30 Structure de bandes de MAPI calculée par la DFT [13] dans la phase tétragonale. 30
I.31 Structure de bandes de (a) MAPbBr sans le couplage spin-orbite SO, (b) MAPI sans SO, (c) MAPI avec SO [14] dans la phase orthorhombique. 31
I.32 Structure de bandes de MAPbBr (a) sans le couplage spin-orbite SO, (b) avec le couplage spin-orbite SO [15] dans la phase orthorhombique. 32
I.33 Comparaison entre la valeur expérimentale du gap de MAPI et plusieurs valeurs calculées à partir des différentes théories utilisées [16]. . 33
I.34 Modulation de l'énergie du gap par remplacement du cation. Spectres d'absorption de la pérovskite $APbI_3$, A étant du césium Cs, méthylammonium MA ou formamidinium FA. 37
I.35 Spectres d'absorption reportés par Ogomi et al [17] de $MASn_xPb_{1-x}I_3$ déposé sur une couche de TiO_2 pour différentes valeurs de x. 39
I.36 Courbes de dispersion simplifiées des électrons dans la bande de valence et la bande de conduction dans le cadre de l'approximation parabolique. 40

I.37 Représentation schématique de l'absorption d'un photon dans un semiconducteur . . . 41
I.38 Coefficient d'absorption expérimental du GaAs à basse température [18]. 42
I.39 Diagramme schématique des excitons (a) de type Wannier-Mott, (b) de type Frenkel [19]. . . . 43
I.40 Spectre d'absorption théorique d'un semiconducteur à gap direct en tenant compte des effets excitoniques. La ligne pointillée correspond à l'absorption sans tenir compte des effets excitoniques [19] . . . 44
I.41 Coefficient d'absorption expérimental du GaAs pour différentes températures entre 21 K et 294 K [19]. La ligne pointillée correspond au coefficient d'absorption calculé sans tenir compte des effets excitoniques. . . . 46
I.42 (a, b, c, d) Images MEB des films de MAPI avec différentes tailles de cristallites ; (e) Positions des pics d'absorption et d'émission (en haut) et durée de vie des porteurs (en bas) en fonction de la taille des cristallites [20]. . . . 47
I.43 Spectres d'absorption normalisés d'un film de MAPI déposé sur substrat mésoporeux (ligne rouge) et plat (ligne noire) ; spectres d'émission correspondants en pointillés [21]. . . . 48
I.44 Illustration de défauts ponctuels : (a) lacune, (b) atome en position interstitielle et (c) atome en position substitutionnelle [22]. . . . 49
I.45 Spectres d'absorbance en fonction de la température allant de 4 K à 290 K pour un film mince de MAPI, de 350 nm d'épaisseur, déposé par spin-coating sur un subtrat de verre [23] . . . 50
I.46 Spectres d'émission d'un film mince de $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, de 330 nm d'épaisseur, en fonction de la température, entre 4 K et 297 K, avec des fluences d'excitation de 5 μJ.cm^{-2} (en rouge) et 50 nJ.cm^{-2} (en bleu) [24]. . . . 52
I.47 Spectres d'excitation de photoluminescence normalisés (cercles rouges) (a) à 40 K et (b) à 160 K. Spectres de PL normalisés montrés dans la figure I.46 (cercles bleus) [24]. . . . 53

II.1 Solution des précurseurs de MAPI . . . 59
II.2 Photos montrant (a) un film mince de MAPI fraîchement déposé et (b) le même film dégradé suite à un recuit excessif . . . 61
II.3 (a) Montage expérimental de l'évaporation lente, (b) cristaux de PEPI obtenus par évaporation lente à partir d'un mélange de deux solvants acétone/nitrométhane . . . 62
II.4 Cristal de PMPI synthétisé par échange lent de solvant . . . 63
II.5 Photos de cristaux synthétisés au LAC (a) de MAPbBr de dimensions 4 mm x 2 mm x 3 mm et (b) de MAPI de dimensions 3 mm x 5 mm x 8 mm . . . 63
II.6 Principe de la diffraction X . . . 64

II.7 Principe du microscope électronique à balayage. 67
II.8 Fonctionnement du MEB. 68
II.9 Schéma du spectrophotomètre UV/Visible utilisé pour les mesures d'absorption. 69
II.10 Montage expérimental de PL en fonction de la température ; excitation en source continue He-Cd à 325 nm. 70
II.11 Spectre d'absorption (en noir) et de photoluminescence (en rouge) à température ambiante d'une couche mince de MAPI de 350 nm d'épaisseur. 70
II.12 Représentation schématique du montage de photoluminescence résolue en temps. 72
II.13 Diagramme statistique des durées détectées, exemple de courbe de PL résolue en temps. 73
II.14 Représentation schématique de l'excitation de photoluminescence. . . 73
II.15 Principe de la spectroscopie de cathodoluminescence. 74
II.16 Dispositif expérimental de micro-photoluminescence en fonction de la température 76

III.1 Diagramme de diffraction X d'une poudre de MAPI (en noir) obtenue par évaporation rapide du solvant et d'une couche mince de MAPI (en rouge) préparée dans du DMF et déposée par spin-coating. 79
III.2 Diagrammes de diffraction X obtenus sur un cristal de MAPI orienté suivant la direction [200] à température ambiante et à 74 K. 80
III.3 Figure de diffraction mesurée au synchrotron Soleil sur des monocristaux de MAPI obtenus par drop casting. 80
III.4 Images MEB montrant (a) un film mince de MAPI de 350 nm d'épaisseur (solvant DMF) obtenu par dépôt par spin-coating, (b) un monocristal de MAPI de taille millimétrique et (c) la surface du monocristal. . . . 81
III.5 (a) Carte de PL en fonction de la température d'un monocristal de MAPI, (b) Zoom sur le pic HE et la bande BE au-dessous de 60 K. (c) Spectres de l'émission HE à différentes températures. 82
III.6 Intensité intégrée de l'émission HE en fonction de la densité de puissance de l'excitation laser 83
III.7 Largeur à mi-hauteur du pic HE en fonction de la température et ajustement par les termes de l'équation (1). Les barres d'erreur représentent l'écart-type obtenu sur des mesures répétées. 85
III.8 PL intégrée en fonction de la température de l'émission HE (carrés bleus) et de la raie BE (carrés rouges). Les lignes continues (rouge et bleue) représentent des ajustements avec l'équation III.2. 87
III.9 PL résolue en temps de l'émission HE (en bleu) et BE (en rouge) à 10 K, en échelle logarithmique. Figure insérée : zoom sur les temps courts pour HE et BE en échelle linéaire. 89

III.10 Carte de PL en fonction de la température (a) d'un monocristal de MAPI et (b) d'un film mince de MAPI. Excitation avec un laser continu He-Cd à 325 nm. 90
III.11 Spectres normalisés des monocristaux (en rouge) et des films minces (en noir) de MAPI pour différentes températures. 91
III.12 PL résolue en temps à 10 K. Comparaison des décroissances temporelles de PL pour les bandes d'émission BE centrées à 1.6 eV pour un film mince de MAPI (BE-MAPI-F) et un monocristal (BE-MAPI-C). En rouge, le fit multiexponentiel. Les paramètres des fits sont reportés dans le tableau. 92
III.13 Spectre d'absorption d'un film mince de $CH_3NH_3PbI_3$ à 50 K. 93
III.14 Dépendance de la PL du monocristal de MAPI en fonction de la densité de puissance de l'excitation laser à 10 K et 50 K. Les courbes sont normalisées sur HE. 93
III.15 Dépendance des spectres de PL d'un film mince de MAPI en fonction de la densité de puissance de l'excitation laser pour quelques températures dans la phase orthorhombique. Les courbes sont normalisées sur BE_1. 94
III.16 Spectres d'absorption réalisés pour des films minces de $CH_3NH_3PbI_3$ à différentes températures autour de la transition de phase orthorhombique-tétragonale, en chauffant (a) et en refroidissant (b) avec une vitesse de 1 K.min^{-1} 99
III.17 Absorbance mesurée à 1.65 eV en fonction de la température sur des films de $CH_3NH_3PbI_3$; en rouge en chauffant et en noir en refroidissant. 100
III.18 Spectres de PL pour les couches minces (ligne noire) et cristaux (ligne rouge) de MAPI et d'absorbance des couches minces (ligne bleu) superposés à différentes températures 101
III.19 Ratio de la PL, défini par l'équation (III.3), pour des films minces de MAPI, en montée et descente de la température 102
III.20 Ratio de la PL, défini par l'équation (III.3), pour des monocristaux de MAPI, en montée et descente de la température 102
III.21 (a) Décroissance de la PL associée à PL-O (courbe rouge) et à PL-T (courbe bleue) sur un film mince de MAPI à 140 K. (b) Décroissance de la PL sondée au niveau de la bande PL-T sur une couche mince à 160 K et 180K 103
III.22 Position des différents pics d'émission sur des films minces (cercles vides) et des monocristaux (cercles pleins) de MAPI, et des pics d'absorption (carrés noirs) sur des films minces entre 100 et 200K. Les mesures sont réalisées lors d'une montée en température avec une vitesse de 1 K.min^{-1}. La ligne pointillée verticale indique la température de la transition de phase. 105

III.23(a) Largeur à mi-hauteur en fonction de la température entre 50 K et 300 K et (b) intensité intégrée en fonction de la température entre 120 et 200 K (descente en température) de l'émission PL-T pour des monocristaux (cercles pleins) et des films minces (cercles vides) de MAPI. 107
III.24(a) PL résolue en temps du pic d'émission PL-T, associée à la phase tétragonale, pour différentes températures de part et d'autre de la transition de phase. (b) Évolution thermique des constantes de temps caractéristiques des décroissances temporelles des pics d'émission . . . 108

IV.1 Absorbance et Photoluminescence d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ [25] 113
IV.2 Spectre d'absorption d'un film mince de $CH_3NH_3PbBr_3$ 114
IV.3 Spectres d'absorption (carrés) et de photoluminescence (lignes solides) pour des monocristaux de $CH_3NH_3PbX_3$ (X = I, Br, Cl) [26]. 115
IV.4 Un spectre d'émission d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ obtenu avec une excitation à 1 photon (400 nm) et à 2 photons (800 nm) [27] . . . 116
IV.5 (a) Image MEB du monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$; (b) Vue de la surface du cristal à plus haute résolution. 117
IV.6 Images MEB des monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$ montrant (a) les structures de forme pyramidale et (b) les structures en terrasse. . . . 117
IV.7 Profils de déposition d'énergie des électrons pour des tensions d'accélération de 2 kV (noir), 5 kV (rouge), 10 kV (vert) et 30 kV (bleu) en fonction de la profondeur. La gamme de profondeur considérée est entre (a) 0 et 1000 nm, (b) 0 et 5000 nm. Les profils ont été simulés grâce au logiciel CASINO 2.48, basée sur la méthode Monte Carlo. Chaque calcul considère 100000 électrons pour un cristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ de densité 3.8 g.cm^{-3} 118
IV.8 Spectres de cathodoluminescence sur un monocristal $CH_3NH_3PbBr_3$, pour différentes tensions d'accélération à température ambiante. . . . 119
IV.9 Spectre de CL à 2 kV (ligne rouge) d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ et son ajustement avec une fonction de Voigt (points noirs). 120
IV.10Spectres de CL simulés (noir) et expérimentaux (rouge) d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour des tensions d'accélérations de 5, 10 et 30 kV 121
IV.11Positions en énergie du maximum de CL, expérimentales (points rouges) et simulées (points noirs), en fonction de la tension d'accélération. . . 122
IV.12(a) Image MEB montrant un défaut présent sur la surface d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$. (b) Cartographie de CL mesurée à 520 nm sur cette structure. (c) Spectre de CL pour une tension d'accélération de 15 kV. 123

IV.13(a) Spectres de CL séquentiellement acquis sur un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ à 10 kV et 0.324 nA, pour différents temps d'irradiation et un temps d'intégration de 0.5 s. (b) Les spectres normalisés par rapport au spectre à t = 0s. 124

IV.14Spectre de CL initialement mesuré sur un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour une tension d'accélération de 10 kV et celui mesuré après dégradation de la pérovskite suite à une irradiation prolongée. 125

IV.15(Spectres de CL à 5 kV, réalisés avec un courant de 40 pA (courbe noire) et 720 pA (courbe rouge) et un temps d'irradiation de 0.5 secondes.126

IV.16A gauche : image optique d'un cristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ de forme triangulaire. A droite : représentation schématique des deux configurations de collection de la PL : en surface (S-PL) et en transmission (T-PL). 127

IV.17Spectres de PL mesurés à la surface du cristal triangulaire (vert) et en transmission pour une épaisseur de 60 μm (bleu) et 600 μm (rouge).128

IV.18(a) Comparaison des spectres de PL expérimental et calculé obtenus en transmission pour une épaisseur de 600 μm. (b) Position en énergie du maximum de PL en fonction de l'épaisseur du cristal traversée. . . 128

IV.19Spectres de PL (ligne rouge pointillée) en surface, de CL à 2 kV (ligne rouge) et coefficient d'absorption (ligne noire) du monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$. 130

IV.20(a) Représentation schématique du volume excité et de celui où la luminescence est collectée. (b) Apparition d'une double émission induite par un petit décalage entre la zone de collection de lumière et celle de l'excitation. La courbe noire est l'addition de l'émission directe et de l'émission indirecte. 131

IV.21(a) Spectre de CL de $CH_3NH_3PbBr_3$ à 2 kV et (b) la dérivée du spectre d'absorption. Les flèches rouges indiquent la largeur à mi-hauteur. . . 132

IV.22Décroissance de PL (échelle logarithmique) d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour différentes énergies ; excitation à 400 nm avec une densité de puissance de 200 nJ.cm^{-3}. 134

IV.23(a) Décroissance de PL d'un film mince de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour deux énergies différentes. 2.314 eV correspond au maximum de PL (voir figure IV.19). La ligne rouge représente l'ajustement de la courbe de décroissance d'un film mince de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour deux énergies de collection différentes, ajustée par une bi-exponentielle avec les temps $t_1 = 4.31 \pm 0.02$ ns et $t_2 = 20.64 \pm 0.08$ ns. (b) Comparaison entre la décroissance de PL du film mince et celle mesurée en surface d'un cristal, pour des énergies correspondant au maximum de PL. 135

IV.24 Décroissances de la S-PL (540 nm/2.296 eV) et de la T-PL (566 nm/2.19 eV) réalisées pour un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$. Les lignes solides correspondent à l'ajustement multi-exponentiel de ces décroissances. 136
IV.25 Image de fluorescence d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$; l'excitation provient de la raie à 325 nm d'un laser He-Cd continu et le spot laser se situe en bas à gauche du cristal. 137
IV.26 Images optiques des cristaux de PEPI obtenus par la méthode dite AVCC pour « Anti-solvent Vapor-assisted Capping Crystallization » [28] 140

A.1 Ajustement des spectres d'émission des monocristaux de $CH_3NH_3PbI_3$ par des fonctions de Voigt, à différentes températures 144

C.1 Coefficient d'absorption d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ obtenu par des mesures d'ellipsométrie (Park et al. [29] et des mesures d'absorption en transmission. La ligne bleue montre la pente de la queue d'Urbach. 146

Liste des tableaux

I.1 Précurseurs de différentes pérovskites hybrides 3D 13
I.2 Valeurs expérimentales de la masse réduite dans MAPI et MAPbBr . 34
I.3 Combinaison de différents cations et rendements associés, proposés par M. Saliba et al [30]. 38
I.4 Valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton dans MAPI trouvées dans la littérature. 54

III.1 Constantes de temps caractéristiques des décroissances temporelles de PL-T pour différentes températures 106

Introduction

La recherche sur la physique des matériaux semiconducteurs remonte au XIX^{e} siècle : en 1833, M. Faraday remarque que, pour certains métaux, l'augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de leur pouvoir conducteur contrairement au comportement des métaux classiques. Ces matériaux, qui sont les semiconducteurs, ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche fondamentale et applicative au cours du XX^{e} siècle. La relation symbiotique entre les études fondamentales et le monde industriel a permis le développement de différentes technologies qu'on utilise au quotidien.
La découverte de l'effet transistor en 1948 par J. Bardeen, W. H. Brattain et W. Shockley a porté ses fruits en 1954 avec la fabrication des premiers transistors au silicium. Ainsi l'électronique est entrée dans une nouvelle ère, celle de la microélectronique qui a conduit à des développements technologiques révolutionnaires : les ordinateurs, les téléphones, les calculatrices, les télévisions et beaucoup d'autres exemples.
Dans l'optoélectronique et la photonique, les semiconducteurs jouent un rôle prépondérant dans plusieurs dispositifs détecteurs et émetteurs de la lumière, comme les photodétecteurs, les photodiodes, les diodes électroluminescentes et les lasers à semiconducteurs.

Le domaine du photovoltaïque repose depuis sa naissance sur l'utilisation des semiconducteurs, par exemple le silicium et les composés III-V. Bien qu'il représente à l'heure actuelle uniquement 0.5 % de l'électricité produite au niveau mondial, ce domaine est en plein essor et les taux de production sont croissants. Ceci montre un réel besoin d'une transition vers une production massive d'énergies propres et renouvelables, dont le photovoltaïque est un élément essentiel.

Le travail de recherche rapporté dans ce manuscrit se situe dans le large contexte actuel de recherche de nouveaux dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques basés sur des matériaux innovants, facilement accessibles par simples méthodes de synthèse chimique et présentant de hautes performances. Les pérovskites halogénées organiques-inorganiques se sont taillées une place de choix dans ce domaine depuis quelques années. Leurs performances de haut niveau et leur avancée étonnante sur une courte durée de temps dans les dispositifs photovoltaïques ont déclenché

un engouement mondial autour du potentiel porté par ces molécules hybrides. Actuellement, les cellules solaires ayant une pérovskite halogénée comme absorbeur connaissent des rendements très importants qui concurrencent en laboratoire la filière silicium [1].

La pérovskite 3D, de formule générale $CH_3NH_3PbX_3$ (X = I, Br ou Cl), était la vedette de l'année 2012 grâce à son entrée remarquable dans le domaine du photovoltaïque. En quelques années, ce matériau a connu une ascension rapide et participe à la course aux rendements mondiale, le dernier rendement certifié par le NREL (« National Renewable Energy Laboratory ») est de 22 % [30]. Ce record est dû aux bonnes propriétés de transport et de mobilité des porteurs de charge [31, 32] et à un coefficient d'absorption élevé [33, 34] dans la bonne gamme de longueurs d'onde (correspondant au spectre solaire). Sa flexibilité chimique est un atout important qui permet une ingénierie moléculaire sur ses différents composants [17, 35, 36].

Depuis peu, il apparaît que ces pérovskites halogénées sont également très prometteuses comme matériau actif dans des dispositifs émetteurs de lumière tels que diodes électroluminescentes et lasers.

Cependant, malgré l'avancée rapide des dispositifs à base de pérovskite, en particulier les performances des cellules solaires, les propriétés fondamentales du matériau restent relativement peu connues et documentées. Comprendre les mécanismes moteurs de ce succès inédit, corréler les propriétés optiques et excitoniques à la morphologie et à la structure atomique du matériau sont nécessaires pour optimiser les dispositifs.
Comme nous allons voir au cours du manuscrit, une limitation principale de la compréhension des aspects fondamentaux du matériau est la structure granulaire des couches minces et leur variabilité morphologique [33, 37–41]. L'amélioration de la qualité cristalline du matériau est donc un défi important à relever.

Dans ce cadre, nous avons étudié les propriétés optiques des pérovskites hybrides tridimensionnelles. Nous allons présenter dans les différents chapitres de ce manuscrit une étude optique des monocristaux et couches minces de pérovskites hybrides basée sur la spectroscopie d'absorption et de photoluminescence à l'état stationnaire et résolue en temps, à basse température.

Le chapitre I expose l'état de l'art des connaissances sur les méthodes de synthèse et les propriétés du matériau. Ce chapitre se compose de trois parties. Une première partie présente les pérovskites hybrides 3D : leur composition chimique, leur structure cristalline et leurs performances dans le domaine du photovoltaïque. La seconde section présente différentes méthodes de synthèse chimiques reportées dans la littérature. Une troisième partie est dédiée à l'évolution des propriétés électroniques, optiques et

excitoniques. A cause de l'explosion du nombre de publications depuis le début de ma thèse, faire un état de l'art exhaustif est une mission impossible. Le parti pris adopté a donc été de tracer le mieux possible les évolutions des connaissances sur les pérovskites hybrides. Pour ce qui est des propriétés optiques du matériau en particulier, l'état de l'art dans le chapitre I a été volontairement limité à 2014, date de début de ma thèse. Pendant la durée de ma thèse, l'évolution de l'état de l'art sur les propriétés optiques a été très compétitive : mes travaux ont contribué à l'évolution de cet état de l'art, et il est judicieux de les confronter directement aux résultats obtenus de façon concomittante par d'autres groupes. Les discussions concernant l'état de l'art sur les propriétés optiques de 2015 à 2017 ont donc été reportées dans les chapitres III et IV exposant mes résultats scientifiques.

Le chapitre II présente les protocoles de synthèse et de mise en forme des pérovskites employés dans notre équipe. Nous décrivons tout d'abord la synthèse chimique des composés, puis leur mise en solution et finalement le dépôt à la tournette pour former la pérovskite sous forme de couche mince, ainsi que les méthodes de cristallisation pour obtenir des monocristaux de pérovskites. Dans un deuxième temps, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation structurale et optique dont nous disposons et que nous avons employées pendant ma thèse.

Le chapitre III est consacré à l'étude des propriétés de luminescence des monocristaux de la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ à basse température. Ce chapitre commence par une présentation de plusieurs travaux marquants qui ont eu lieu au cours de ma thèse sur les propriétés photophysiques de $CH_3NH_3PbI_3$. Une première partie détaille les propriétés d'émission de la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ à basse température dans la phase orthorhombique. Nous établissons ensuite une comparaison avec les propriétés d'émission des couches minces polycristallines.
Une deuxième partie est consacrée à l'étude de l'impact de la transition de phase tétragonale-orthorhombique sur les propriétés optiques de $CH_3NH_3PbI_3$.

Dans le chapitre IV, nous utilisons une approche basée sur les spectroscopies de cathodoluminescence et de photoluminescence de monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour mettre en évidence l'effet de la réabsorption sur les propriétés d'émission des pérovskites hybrides. Ce chapitre s'ouvre par une analyse des résultats de spectroscopie de luminescence des pérovskites hybrides, qui montrent une grande variabilité de résultats. Nous montrons que l'effet de la réabsorption est particulièrement important dans les pérovskites hybrides et explique la variabilité des spectres d'émission rapportés. De plus, nous étudions l'effet du recyclage de photons et du piégeage de la lumière sur la dynamique des porteurs de charge.

Chapitre I

Les pérovskites halogénées hybrides organiques-inorganiques

Au cours des dernières années, le monde de la recherche a connu l'émergence d'une nouvelle classe de semiconducteurs : les pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit porte sur une étude fondamentale des propriétés optiques des pérovskites hybrides. Ce premier chapitre va nous permettre de présenter le contexte des recherches menées sur les pérovskites hybrides, les différentes méthodes de synthèse de ce matériau et ses propriétés optiques.

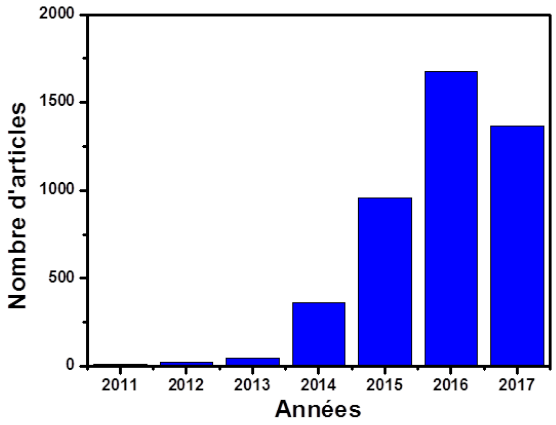


FIGURE I.1: Nombre d'articles publiés sur les pérovskites halogénées de 2011 jusqu'au 15 septembre 2017.

Comme l'état de l'art évolue de manière bouillonnante avec plus de 1600 articles publiés en 2016 (figure I.1) sur ce sujet, il nous est impossible d'être exhaustif. Nous essaierons néanmoins de donner une image fidèle de l'évolution de ce domaine de recherche. Dans le cas particulier des propriétés optiques du matériau, nous avons

choisi de nous limiter, dans le cadre de ce chapitre, à l'état des connaissances au début de cette thèse. En effet, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont contribué à l'état de l'art sur ce sujet et dans les chapitres III et IV, ces résultats seront discutés et confrontés aux articles parus pendant la durée de la thèse.

1 Les pérovskites halogénées hybrides : une nouvelle classe de semi-conducteurs

1.1 Historique

Le terme pérovskite a d'abord été attribué à l'oxyde de titanate de calcium $CaTiO_3$, un cristal ionique massif découvert en 1839 par le minéralogiste allemand G. Rose, et a ensuite désigné tous les composés ayant la même formule cristalline ABX_3. Le terme pérovskite a été donné à ces composés pour rendre hommage au minéralogiste russe L.A. Perovski.

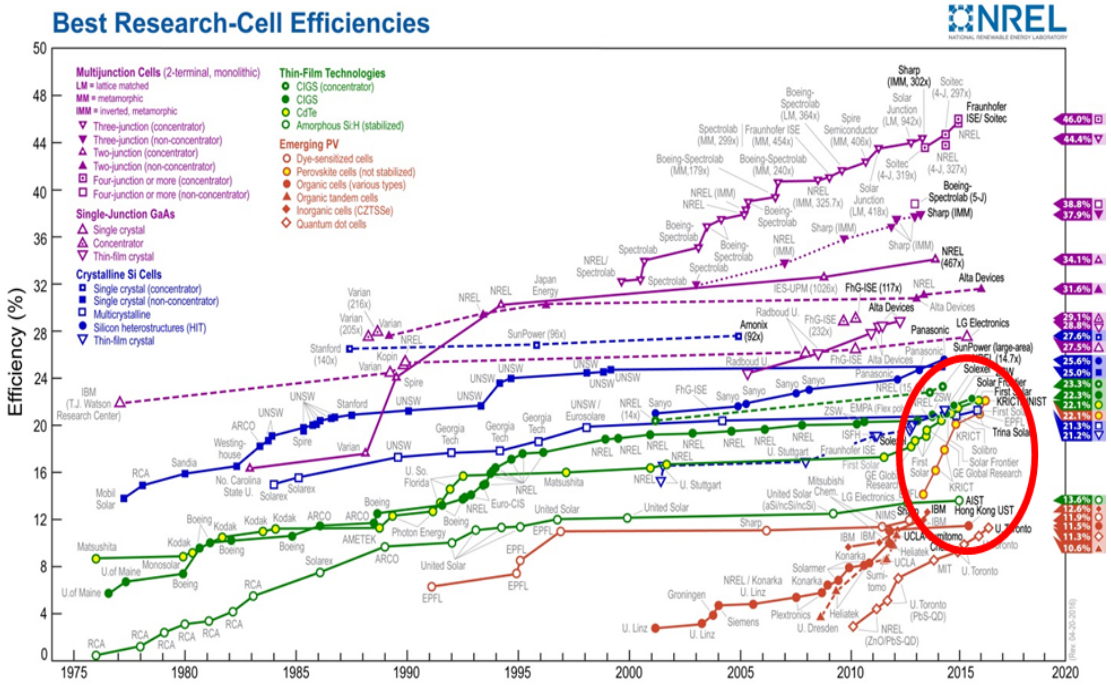


FIGURE I.2: Charte des rendements de différentes filières de cellules solaires. Source : NREL Chart ; http ://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency chart.jpg [1]

Parmi ces composés apparaît la famille des pérovskites hybrides organiques-inorganiques qui comprend principalement deux sous-familles : les pérovskites 2D et les pérovskites 3D.
Les cristaux de pérovskites hybrides 2D ont suscité l'intérêt des chercheurs depuis les

années 90 grâce à leurs propriétés d'émission très intéressantes et sont devenus des candidats prometteurs pour la réalisation de différents dispositifs optoélectroniques de type OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) [42] et OFETs (Organic Field Effect Transistors) [43].

Depuis 2012, les pérovskites hybrides 3D, et particulièrement le composé de formule chimique $CH_3NH_3PbI_3$ (noté MAPI dans la suite du manuscrit), se sont imposées comme de très prometteurs absorbeurs pour les cellules solaires, démontrant en peu de temps des performances remarquables [32, 44, 45]. Ainsi, les cellules à base de pérovskites halogénées hybrides ont été introduites sur la charte des rendements des cellules solaires (figure I.2) de l'Institut NREL (National Renewable Energy Laboratory) [1] comme une nouvelle filière du photovoltaïque : elles sont représentées par quelques points qui suivent une croissance très rapide comparée à celle des autres technologies existantes, le dernier point indiquant le meilleur rendement de 22.1 % récemment certifié [30]. Cette progression impressionnante sur une courte durée est un phénomène sans précédent, qui est en train de révolutionner la recherche sur les cellules solaires.
Le succès retentissant de cette nouvelle filière a été également reconnu par le grand public et la presse généraliste. A titre d'exemple, « Science magazine » a placé les pérovskites halogénées hybrides parmi les ruptures technologiques de l'année 2012. Le magazine français « La Recherche » a placé ce matériau dans les dix plus grandes découvertes de l'année.

1.2 Applications : cellules solaires à base de pérovskites hybrides 3D

1.2.1 Les défis de la filière pérovskite

Si les cellules solaires à base de pérovskites hybrides 3D connaissent une explosion des performances avec un rendement en laboratoire qui rivalise avec celui du silicium, matériau roi de l'optoélectronique jamais égalé depuis des décennies, c'est parce que les pérovskites hybrides rassemblent plusieurs propriétés intéressantes qui les placent au coeur de la recherche académique depuis 2012 : un coefficient d'absorption élevé de l'ordre de 10^4 cm^{-1} [33, 34], un gap autour de 1.64 eV [44, 46] qui permet de collecter une large gamme de longueurs d'onde de la lumière solaire, de bonnes propriétés de transport pour les électrons et les trous [31, 32].

Outre qu'il présente des propriétés optoélectroniques remarquables, ce matériau est synthétisé par voie chimique à basse température par des méthodes relativement simples et peu contraignantes, à bas coût de production et à bas coût en énergie. Ceci est un point fort des pérovskites comparé aux semiconducteurs inorganiques employés dans les dispositifs optoélectroniques, notamment les cellules solaires. Les pérovskites présentent par ailleurs une grande flexibilité chimique qui permet de moduler les propriétés du matériau en jouant sur sa composition [17, 35, 36] et sont

susceptibles d'être mises sous différentes formes : couches minces, nanoparticules, nanofeuillets, monocristaux.

Cependant, le grand potentiel qu'ont démontré les pérovskites hybrides pour le photovoltaïque est actuellement freiné par plusieurs défis, qu'il faudra relever pour accéder à une industrialisation des cellules solaires. L'un des enjeux cruciaux est le problème de la stabilité chimique des cellules solaires dans le temps. Les couches minces sont sensibles à la présence d'humidité, à l'oxygène, à la chaleur ainsi qu'à une irradiation prolongée. Le vieillissement du matériau conduit généralement à sa dégradation en PbI_2.
Cette instabilité pose aussi le problème de la présence du plomb dans le matériau. Même s'il est utilisé en quantités extrêmement faibles, la grande solubilité du plomb dans l'eau et sa toxicité posent un problème environnemental. Par conséquent, le défi est de pouvoir remplacer le plomb par un autre métal dans la composition initiale de la pérovskite tout en préservant une bonne efficacité des dispositifs. L'encapsulation des cellules solaires à base de pérovskites hybrides et la mise en place d'un protocole de recyclage des cellules constituent des alternatives possibles.

De plus, les couches minces de pérovskites essentiellement utilisées dans les dispositifs sont polycristallines, présentent des trous et une densité de défauts relativement élevée. Les performances de la filière pérovskite sont actuellement certifiées sur de petites surfaces de 1 mm^2. L'amélioration de la qualité cristalline des films est donc une étape indispensable en vue du passage vers des cellules de grandes surfaces (« up-scaling »).

1.2.2 Progression rapide au niveau des rendements

La première cellule solaire à base de MAPI a été conçue en 2009 par T. Miyasaka qui a remplacé les colorants organiques, habituellement utilisés comme absorbeurs, par MAPI dans une cellule de Graetzel (figure I.3) et a obtenu un rendement de 3.8% [47]. Le fonctionnement des cellules Graetzel, représenté schématiquement sur la figure I.4, est inspiré du concept de la photosynthèse naturelle : l'absorption de la lumière solaire et la séparation des charges sont décorrélées du transport des charges [48], contrairement aux cellules solaires à base de silicium.

La lumière incidente passe à travers le substrat de verre/FTO et l'oxyde de titane TiO_2, qui est le collecteur et le transporteur d'électrons, et est ensuite absorbée par le colorant. Si le photon a suffisamment d'énergie, il va exciter un électron du colorant et promouvoir son transfert vers la bande de conduction du TiO_2. Les électrons ainsi transférés vont jusqu'à l'électrode de verre/FTO et entrent dans le circuit électrique externe.
Le colorant, ayant un défaut d'électrons, est un oxydant. Il réagit avec le réducteur de l'électrolyte (ion I^-) qui s'oxyde en ion triiodure selon la réaction suivante :

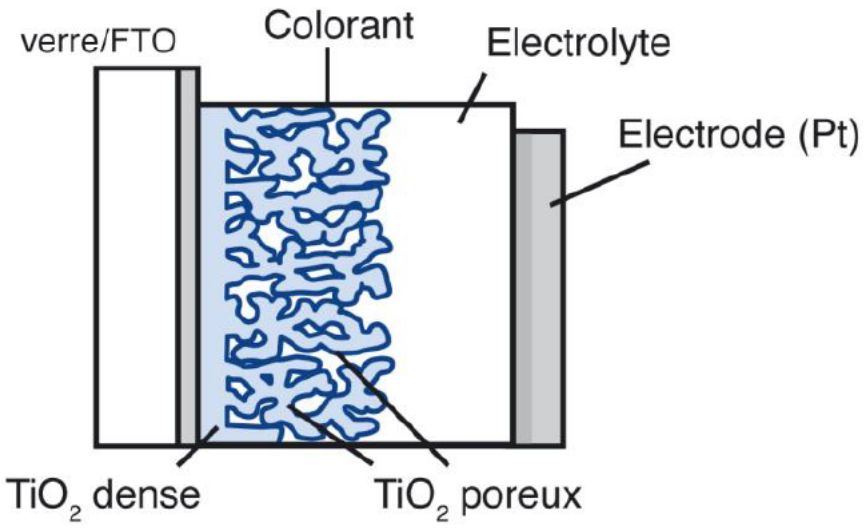


FIGURE I.3: Schéma d'une cellule de Graetzel (ou « Dye-Sentitized Solar Cell »)

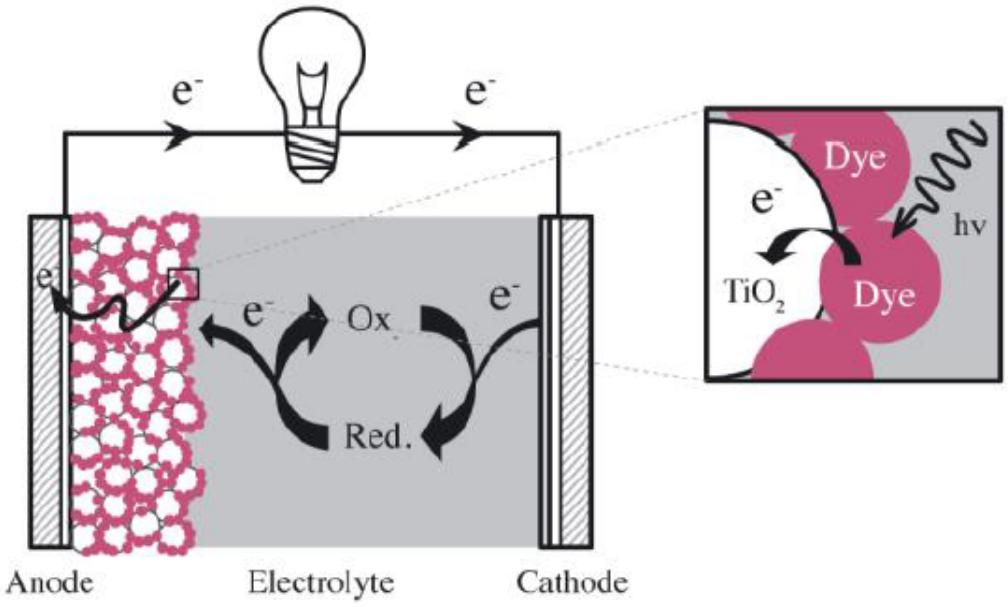


FIGURE I.4: Principe de fonctionnement d'une cellule de Graetzel

$$3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^- \tag{I.1}$$

Les ions I_3^- ainsi générés diffusent jusqu'à l'électrode de Platine, la cathode, où ils seront de nouveau réduits en I^- par les électrons introduits par le courant externe.

Le système revient donc à son état initial.

Le second résultat a été rapporté en 2011 par N. G. Park qui a gardé la même configuration DSSC pour « Dye-Sentitized Solar Cell » avec le TiO_2 mésoporeux et a obtenu un rendement de 6.5 % [49]. Bien que le rendement soit amélioré, la présence de l'électrolyte liquide pose un problème de stabilité, réduite à quelques heures uniquement. La substitution de l'électrolyte liquide par une couche de polymère transporteur de trous (le Spiro-OMeTAD) par Kim et al. [34] et Lee et al. [44] en 2012 fut un point tournant de l'évolution des cellules solaires à base de pérovskites hybrides. Contrairement à l'électrolyte liquide, le spiro-OMeTAD solide (transporteur de trous dans les OLEDs, de formule chimique N^2, N^2, $N^{2'}$, $N^{2'}$, N^7, N^7, $N^{7'}$, $N^{7'}$-octakis(4-methoxyphenyl)-9,9′-spirobi[9H-fluorene]-2,2′,7,7′-tetramine), ne dissout pas la pérovskite. Depuis, de très nombreux travaux ont été effectués [34, 37, 46, 50–52] montrant une progression remarquable des rendements dont le dernier certifié est de 22.1 % [30].

Grâce aux bonnes propriétés de transport ambipolaire, une autre architecture similaire à celle utilisée pour les semiconducteurs inorganiques a été envisagée : l'architecture de type planaire. Ce type de structure représenté par la figure I.5 se compose d'une électrode transparente, un matériau transporteur d'électrons (ETM pour « Electron Transport Material »), une couche de pérovskite comme matériau absorbeur, un matériau transporteur de trous (HTM pour « Hole Transport Material ») et d'un métal (souvent l'or). Les rendements de ce type de cellules ont également augmenté d'une manière notable et atteignent près de 20% [11, 53–57].

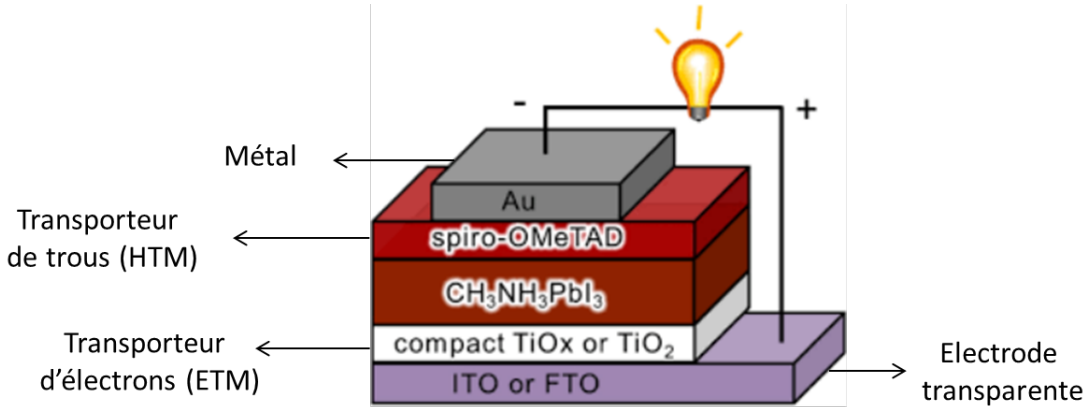


FIGURE I.5: Schéma d'une cellule à architecture planaire.

Grâce à cette architecture planaire, des structures plus complexes comme les cellules tandem sont envisagées. Une cellule tandem permet de mettre en série deux cellules solaires : une cellule à base de pérovskite qui absorbe la partie visible et proche infrarouge du spectre solaire, et une cellule à base de silicium qui complète

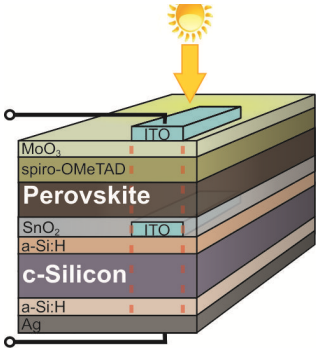


FIGURE I.6: Schéma d'une cellule Tandem

l'absorption de la lumière solaire, comme le montre la figure I.6. Avec ces cellules tandem, un rendement de 25 % [58] est actuellement atteint et les chercheurs ont l'espoir d'atteindre une valeur de 30 % [59].

1.3 Composition des pérovskites hybrides

La structure cristalline des pérovskites hybrides correspond à la formule générale AMX_3 [60,61] où X est un halogène sous forme d'anion Cl^-, Br^- ou I^-, M est un ion métallique divalent compatible avec l'anion octaédrique comme Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+} et A est un cation organique de petite taille comme $CH_3NH_3^+$ et $CH_2(NH_2)_2^+$.
La maille cubique élémentaire est représentée sur la figure I.7 : des liaisons ioniques se créent entre les atomes M et les ions X formant ainsi des octaèdres MX_6^{2-}. Ces octaèdres se touchent par leurs sommets pour former un réseau 3D du matériau. Le cation A se place sur les sites interstitiels entre les octaèdres. La fonction ammonium lui permet de se placer ainsi, les liaisons ioniques entre NH_3^+ et X^- assurant la cohésion du cristal moléculaire.

Le choix des différents constituants de la pérovskite, en particulier la taille du cation organique A, a un impact direct sur sa structure.
On définit un facteur de tolérance t, ou facteur de Goldschmidt, comme étant un paramètre quantitatif indiquant le type et la symétrie de la structure pérovskite :

$$(R_A + R_X) = t\sqrt{2}(R_M + R_X) \tag{I.2}$$

R_A, R_X et R_M sont les rayons du cation A, de l'halogène X et du métal divalent M respectivement.

Une structure pérovskite idéale, de groupe d'espace Pm3m, possède une symétrie cubique avec un facteur de tolérance strictement égal à 1. En pratique, dans le cas des pérovskites à base d'halogénures (I, Br, Cl), on trouve empiriquement des valeurs de t comprises entre 0.85 et 1.1107 [62].

Considérons le cas de la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ où le métal divalent M correspond au plomb Pb et l'halogène X est un atome d'iode I, de rayons respectifs $R_M = 1.19$ Ået $R_I = 2.2$ Å. En faisant une simple application numérique dans la formule I.2, nous trouvons que R_A ne doit pas dépasser 2.5 Å, pour que t soit inférieur à 1. Etant donné que les liaisons C-C et C-N ont une longueur typique de 1.4 Å [63], la chaîne organique R ne peut pas contenir plus de deux carbones reliés à la fonction amine.

De symétrie cubique à haute température, les pérovskites connaissent souvent des transitions vers des phases de plus basse symétrie, tétragonale ou orthorhombique par exemple [64], qui impliquent une distorsion des octaèdres MX_6^{2-}. Ces transitions sont induites par un changement de pression ou de température [65].

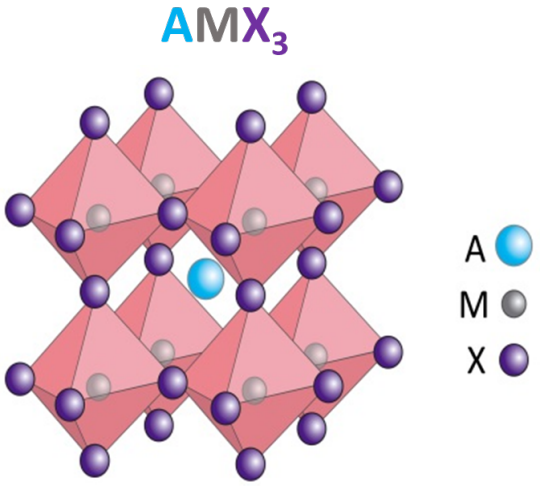


FIGURE I.7: Structure cristalline des pérovskites 3D

Dans le cas où la molécule organique devient trop volumineuse, la structure tridimensionnelle ne peut être accommodée. Il est par contre possible d'obtenir des cristaux moléculaires qui s'auto-organisent en structure bidimensionnelle. Ces cristaux de pérovskite 2D ont pour formule chimique $(R\text{-}NH_3)_2MX_4$ ou $(NH_3\text{-}R\text{-}NH_3)_2MX_4$ (R est une chaîne alkyle, X un halogène et M un métal divalent). Leur structure est présentée dans la figure I.8.

L'auto-organisation conduit à un agencement en multi-feuillets dont la structure électronique peut être assimilée à celle de puits quantiques 2D : des plans d'octaèdres inorganiques (puits de potentiel) séparés par un plan de molécules organiques (barrière de potentiel), comme le montre le schéma de la figure I.9.

D'une manière générale, la famille des pérovskites hybrides 2D et 3D peut être décrite par la formule de Ruddlesden-Popper [66] : $(R\text{-}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{m+3}$ [67, 68] qui montre la richesse de ces composés. Faire varier la stoechiométrie des composants de la pérovskite revient à faire varier la largeur des puits quantiques et

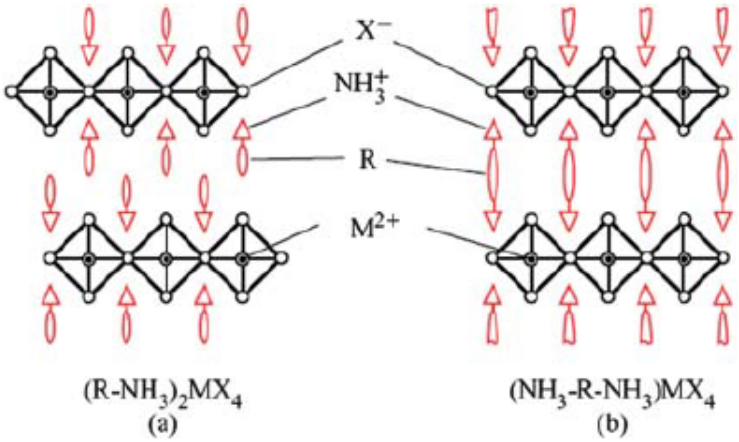


FIGURE I.8: Sous-famille de pérovskites 2D ayant (a) un cation organique monoammonium ou (b) un cation organique diammonium.

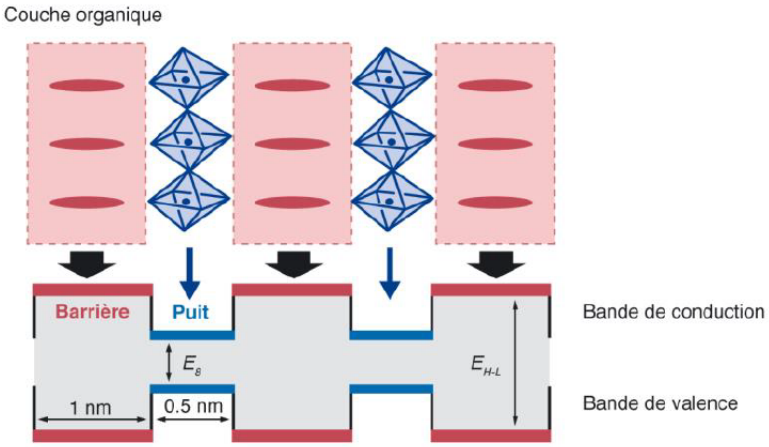


FIGURE I.9: Structure électronique des pérovskites 2D

donc à réaliser des cristaux moléculaires de pérovskite de différentes dimensionnalités.
Ainsi pour m=1, on retrouve la structure purement bidimensionnelle de formule $(R\text{-}NH_3)_2PbX_4$. Selon les valeurs de m, on peut passer progressivement de la structure 2D à la structure 3D. On appelle les structures intermédiaires des structures 2D/3D, comme le montre schématiquement la figure I.10. Pour m = ∞ on retrouve la pérovskite de type 3D $CH_3NH_3PbI_3$.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes surtout intéressés aux pérovskites en structure 3D à base de plomb. Nous allons par la suite aborder les méthodes de

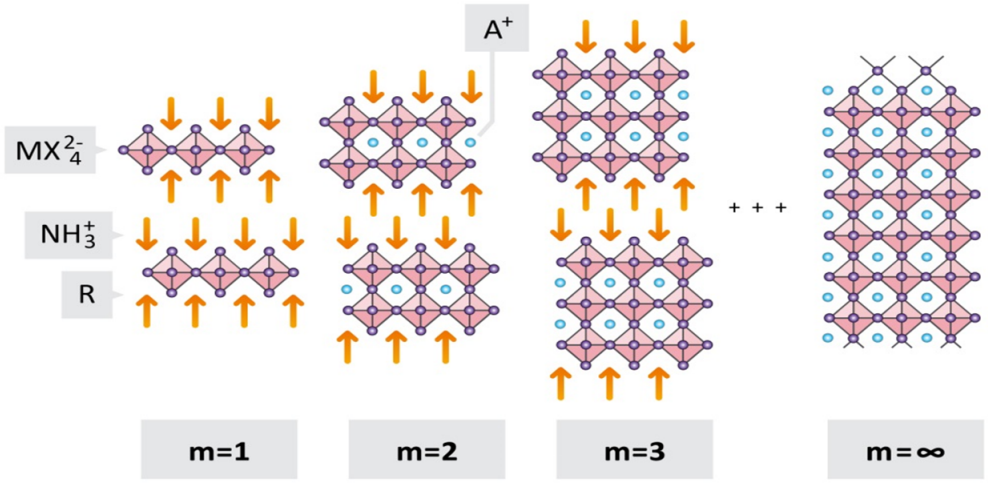


FIGURE I.10: Représentation schématique de la famille des pérovskites hybrides de formule générale $(R\text{-}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{m+3}$, cas de m = 1, 2, 3 et ∞, $A^+ = CH_3NH_3^+$

synthèse de ces pérovskites et leurs propriétés optoélectroniques d'une manière plus précise mais non-exhaustive.

2 Méthodes de synthèse

Les méthodes de synthèse des pérovskites hybrides ont considérablement évolué ces 5 dernières années. En particulier, un effort considérable s'est porté sur l'amélioration de la qualité des couches minces pour les dispositifs. En parallèle, de nouvelles méthodes de synthèse de monocristaux de grande qualité cristalline sont apparues. Dans cette partie, nous allons décrire les principales avancées sur ce sujet.

2.1 Techniques de dépôt d'une couche mince de pérovskites

Plusieurs techniques de dépôt des pérovskites hybrides sont reportées dans la littérature, en solution ou en phase vapeur : le spin-coating [69–71], les dépôts en deux étapes séquentielles [3, 72, 73], les procédés en solution assistés par phase vapeur [53, 74, 74, 75], les dépôts sous vide à deux sources [76–78], les dépôts chimiques en phase vapeur [79–81].

2.1.1 Spin-coating

Le dépôt à la tournette ou « spin-coating » dont le protocole est illustré sur la figure I.11, est la technique la plus répandue pour la synthèse des couches minces

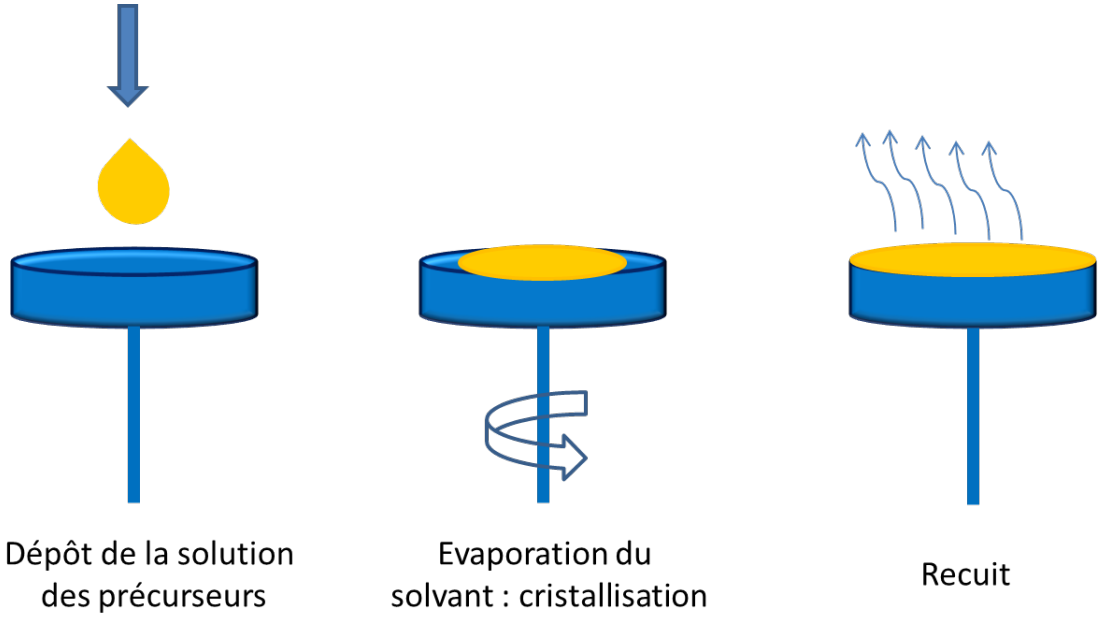


FIGURE I.11: Le protocole du dépôt par spin-coating

de pérovskites. Elle peut être considérée comme un cas particulier de croissance de cristaux en solution car les cristaux de pérovskite se forment sur le substrat au cours de l'évaporation du solvant. Le substrat, préalablement nettoyé et traité, est placé sur le plateau d'une tournette (ou « spinner »). Une solution contenant les précurseurs qui sont le sel d'ammonium et le sel inorganique est préparée et ensuite déposée sur le substrat.
Ces précurseurs sont notés dans la table I.1 pour les trois pérovskites 3D considérées dans ce manuscrit : $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI), $CH_3NH_3PbBr_3$ (MAPbBr) et $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (MAPICl).

TABLE I.1: Précurseurs de différentes pérovskites hybrides 3D

Pérovskites	Sel d'ammonium	Sel inorganique
MAPI	CH_3NH_3I	PbI_2
MAPbBr	CH_3NH_3Br	$PbBr_2$
MAPICl	CH_3NH_3I	$PbCl_2$

Grâce à la rotation rapide du plateau, la solution contenant les précurseurs de la pérovskite s'étale sur le substrat sous l'effet de la force centrifuge ; la pérovskite sous forme de couche mince est formée par auto-organisation.
Les mesures de diffraction X montrent des couches minces hautement orientées (nombreux pics de diffraction). Le solvant utilisé est généralement assez volatile de façon à ce qu'une bonne proportion s'évapore pendant le procédé de spin-coating. Pour

s'assurer de la disparition complète du solvant, un recuit de quelques minutes suit chaque dépôt. Ce recuit se fait pendant des durées bien précises et à des températures relativement faibles ($\leq 120\,°C$) pour ne pas dégrader la pérovskite.
Les paramètres pertinents pour cette technique sont essentiellement le choix du substrat et le traitement de surface, la concentration de la solution, la vitesse de la tournette et le temps de rotation. Le pré-traitement de la surface du substrat et le post-traitement, c.-à.d. le recuit du film, s'avèrent très importants pour la bonne cristallisation de la pérovskite [72].

L'avantage de cette méthode est qu'elle fournit des films minces en peu de temps (quelques minutes), à température ambiante et à faible coût de production. Cependant, par ce processus de dépôt en une seule étape, il est difficile de contrôler les caractéristiques des films obtenus. Ces films sont polycristallins, avec une taille typique des grains inférieure au micromètre, et présentent souvent des variabilités de la forme des grains et des trous à leur surface.

Des techniques de dépôt en deux étapes séquentielles ont été développé dans le but d'aboutir à une couverture homogène, sans trous [2, 3, 73] et d'obtenir une meilleure performance dans les cellules solaires.

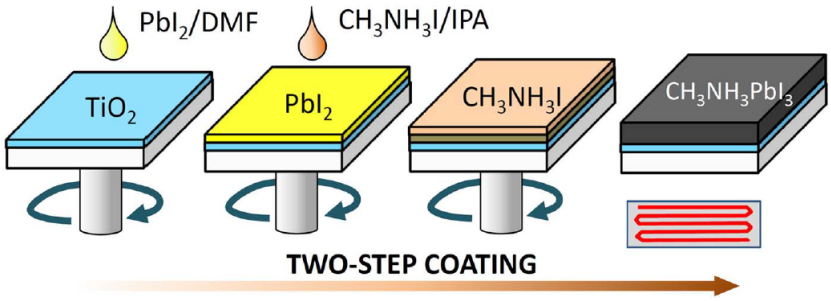


FIGURE I.12: Procédure de formation de la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ en deux étapes sur substrat de TiO_2 [2]

Comme le montre la figure I.12, la première étape du procédé consiste à déposer le PbI_2 qui cristallise généralement en feuillets 2D, ce qui permet d'obtenir un dépôt avec moins de trous, de plus gros grains et une très faible rugosité. Le cation organique CH_3NH_3I (préparé dans l'isopropanol ou alcool isopropylique IPA) ensuite déposé s'infiltre à travers le film de PbI_2 obtenu pour former la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ [2]. Un recuit permet l'évaporation de l'excès du solvant (IPA) et une meilleure cristallisation de la pérovskite.
Les films minces de $CH_3NH_3PbI_3$ déposés en deux étapes et ceux déposés en une seule étape présentent des morphologies différentes, comme le montrent les images MEB de la figure I.13.
Au-delà des aspects de forme, la couche mésoporeuse de TiO_2 est totalement cou-

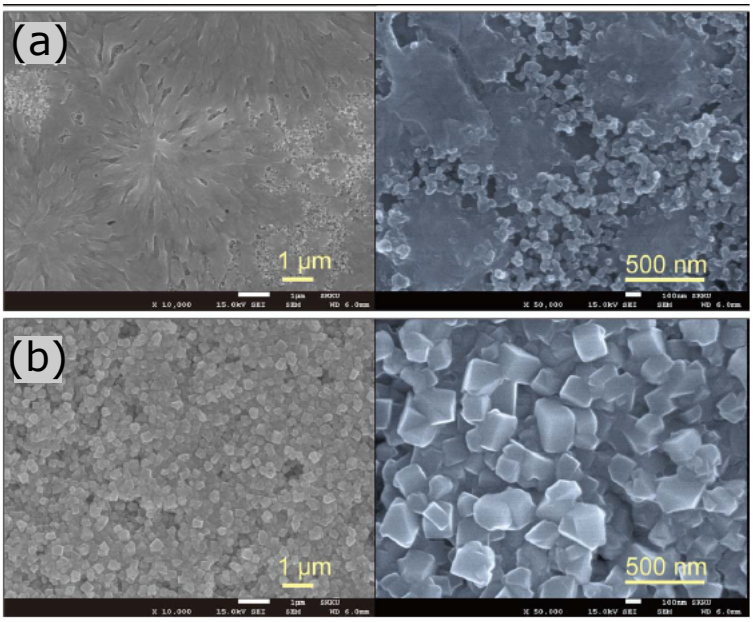


FIGURE I.13: Images MEB montrant un film de $CH_3NH_3PbI_3$ déposé sur une couche mésoporeuse de TiO_2 (a) en une seule étape et (b) en deux étapes séquentielles [2]

verte par le film de pérovskite lorsque celui-ci est déposé d'une manière séquentielle, contrairement au film déposé en une seule étape. Cette couverture incomplète peut être due à la mouillabilité associée à une compétition entre les ions positifs déposés en même temps, $CH_3NH_3^+$ et Pb^{2+} [2].

2.1.2 Dip-coating

Cette méthode, utilisée pour la première fois en 1998 par D. B. Mitzi et ses co-auteurs [82] pour synthétiser des couches minces de pérovskites 2D et 3D, repose sur un protocole en deux étapes illustré schématiquement par la figure I.14. Dans un premier temps, un film mince d'un halogénure métallique MX_2, M étant le métal divalent (Pb ou Sn) et X l'halogène (I, Br, Cl), est formé sur le substrat utilisé, par dépôt par spin-coating ou par simple évaporation thermique. Ensuite, ce film formé est plongé dans une autre solution contenant cette fois-ci le cation organique désiré [3, 73], CH_3NH_3I dans le cas de la pérovskite MAPI.

Le solvant utilisé pour la solution contenant la partie organique est choisi de sorte qu'il dissout le sel organique sans affecter le film inorganique formé ni empêcher la formation de la pérovskite. Quand cette condition est satisfaite, le cation organique s'infiltre à travers la couche de PbX_2 et les liaisons se forment. Pour MAPI, la poudre de PbI_2 est généralement dissoute dans du diméthylformamide (DMF) et le cation organique dans du 2-propanol.

L'épaisseur de la pérovskite est contrôlée par plusieurs facteurs : la concentration

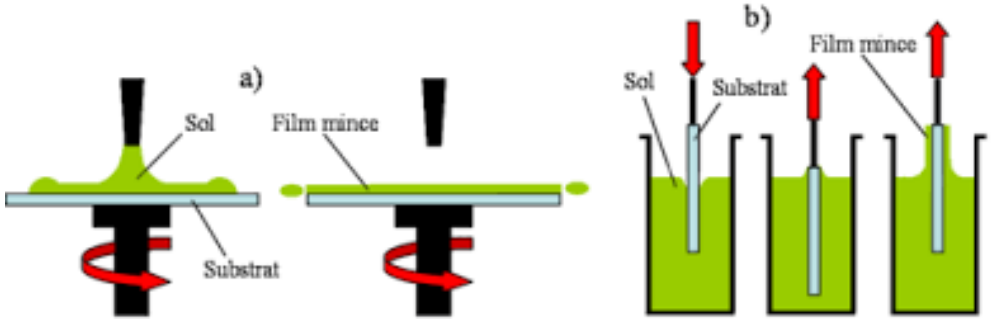


FIGURE I.14: (a) Dépôt par dip-coating du sel inorganique PbX_2, (b) Immersion du substrat enduit de PbX_2 dans la solution contenant le cation organique

de la solution contenant le cation organique, la vitesse d'immersion du film inorganique dans la solution organique, la nature du solvant et sa viscosité, le temps de pause. Pour obtenir une couche plus épaisse, il faut laisser tremper plus longtemps le film de MX_2 dans la solution contenant le cation organique [83].

La figure I.15 montre des spectres d'absorbance et des photos d'un film de MAPI obtenu par dépôt par spin-coating en une seule étape et d'un autre obtenu par dip-coating. La pérovskite déposée par dip-coating présente une couleur bien plus sombre que celle déposée par spin-coating montrant une meilleure homogénéité et une couverture complète de la surface du substrat [3].

2.1.3 Atomic Layer Deposition

Le dépôt de couches minces atomiques ou « Atomic Layer Deposition » (ALD), est un procédé de dépôt de couches minces à l'échelle atomique relativement récent qui s'est développé dans les années 2000. C'est une technique à basse température et sous vide, permettant une croissance uniforme de couches ultra-minces : le substrat est exposé successivement à plusieurs précurseurs chimiques, ce qui permet d'obtenir une croissance couche par couche. Les oxydes de métaux, par exemple, comme WO_3 ou les films de Al_2O_3 pour les cellules solaires, sont réalisés avec cette technique.

La figure I.16 montre l'application de ce processus dans le cas des pérovskites [4], en particulier la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$. Une couche de sulfure de plomb PbS est déposée sur le substrat de verre. Ce film est ensuite converti en iodure de plomb PbI_2 via l'exposition au gaz diiode I_2. Ensuite, le film de PbI_2 obtenu est trempé pendant une minute dans l'iodure de méthylammonium MAI pour former finalement la pérovskite MAPI.
Les différentes étapes de ce processus sont illustrées par des images AFM (figure I.17) qui montrent les morphologies correspondantes, et permettent également de mesurer la taille des grains formés et la rugosité moyenne du film.

Sur des films minces polycristallins de MAPI obtenus par ALD, B. R. Sutherland

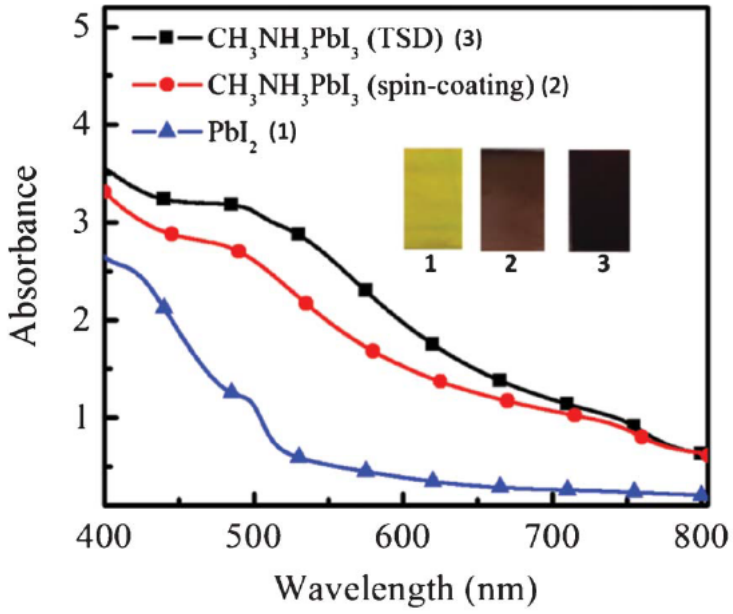


FIGURE I.15: Spectres d'absorbance d'un film de PbI_2 (1), d'un film de MAPI obtenu par spin-coating (2) et d'un film de MAPI obtenu par dip-coating [3].

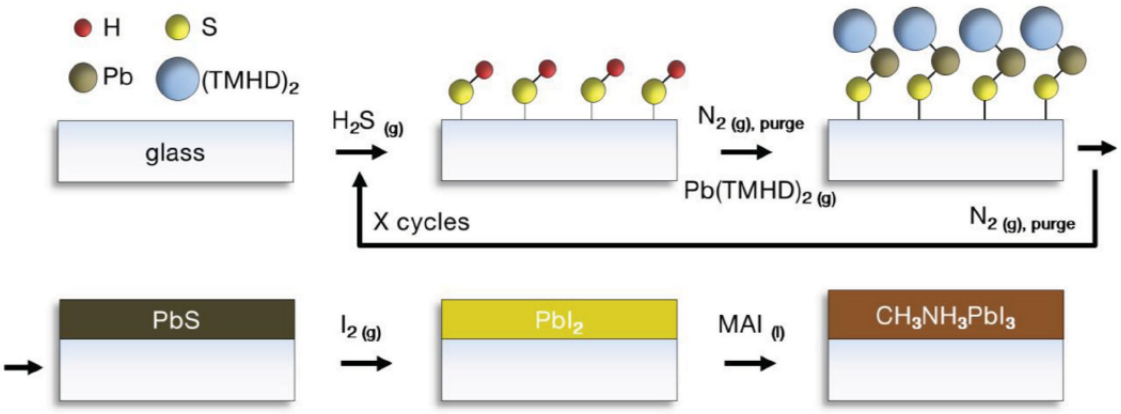


FIGURE I.16: Processus de formation de la pérovskite MAPI par dépôt de couches minces atomiques, Atomic Layer Deposition (ALD) [4].

et ses co-auteurs [4] ont observé une émission spontanée amplifiée (ASE pour Amplified Spontaneous Emission) avec un seuil relativement bas, de l'ordre de 16 $\mu J.cm^{-2}$, ce qui témoigne de la bonne qualité des couches.

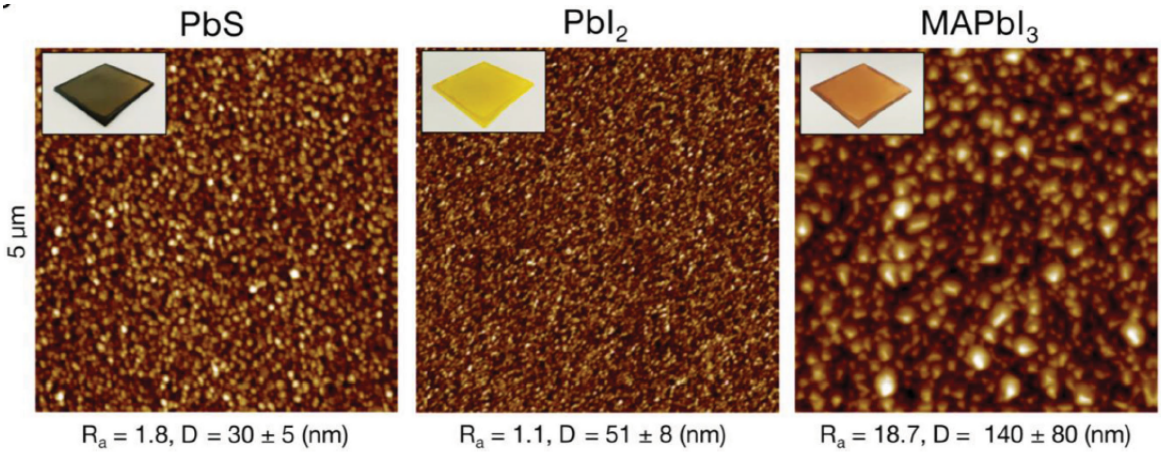


FIGURE I.17: Images AFM montrant la progression de l'état de surface durant le processus de formation de la pérovskite par ALD [4]. R_a est la rugosité moyenne, D est la taille des grains.

2.1.4 Chemical Vapor Deposition (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur, ou CVD pour Chemical Vapor Deposition en anglais, est une technique basée sur l'exposition du substrat, ou wafer, à un ou plusieurs précurseurs volatiles qui soit réagissent entre eux, soit se décomposent pour former le matériau souhaité. De nombreux matériaux sont produits par cette méthode, comme le silicium, le germanium et les nanotubes de carbone.

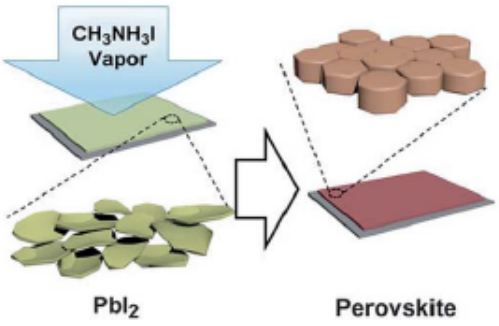


FIGURE I.18: Illustration schématique de la formation de la pérovskite par CVD [5].

Cette technique a été employée pour la synthèse de films minces de pérovskites bidimensionnelles en 1997 par Era et al, et plus récemment pour la synthèse des pérovskites 3D et des cellules solaires à base de cette pérovskite [5, 76–79, 84].

Pour l'exemple de MAPI, le processus consiste à déposer un film de PbI_2 sur un substrat approprié par évaporation thermique sous vide, suivi par un dépôt de MAI

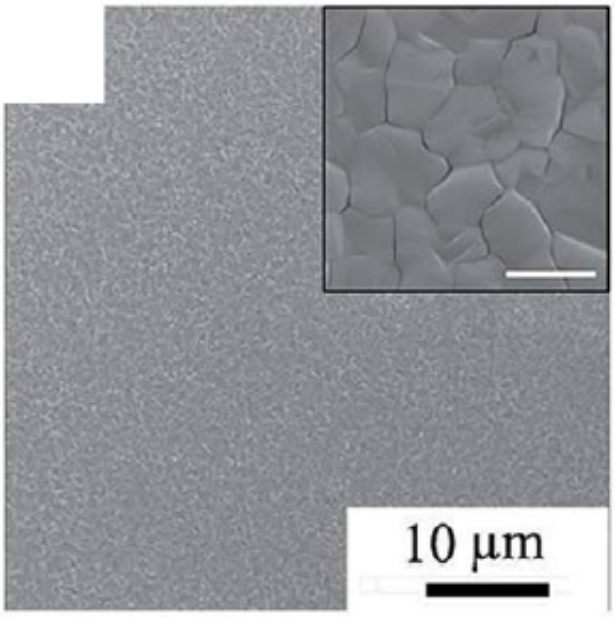


FIGURE I.19: Image MEB d'un film de pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ obtenu par dépôt en phase vapeur [5].

en phase vapeur (figure I.18). Les films obtenus sont généralement de bonne qualité cristalline, homogènes avec une taille moyenne des grains allant jusqu'au micromètre, comme le montre l'exemple de la figure I.19.

2.1.5 Hot Casting

Récemment, une nouvelle technique de dépôt a été développée par W. Nie et al [6] pour obtenir des films de pérovskites formés de larges domaines cristallins. Le protocole de cette méthode, nommée « Hot-Casting », est décrit par la figure I.20. Dans cette approche, un mélange de PbI_2 et CH_3NH_3Cl en solution à 70 °C est déposé sur un substrat maintenu à une température allant jusqu'à 180 °C et passé à la tournette pendant 15 s pour obtenir un film homogène utilisé dans des cellules solaires. Le film obtenu est composé de grains cristallins de taille millimétrique et de même forme géométrique.

La différence critique entre le « Hot-Casting » et les techniques avec un post-recuit réside dans la présence de solvant tout au long du processus. En effet, W. Nie et ses co-auteurs ont laissé un excès de solvant pour prolonger le processus de formation de la pérovskite, pendant tout le temps où celle-ci est maintenue à une température supérieure à celle de la cristallisation. La taille des grains continue à croître d'une manière remarquable en augmentant la température du substrat, de l'ambiante jusqu'à 190 °C, contrairement au cas des techniques de post-recuit (figure

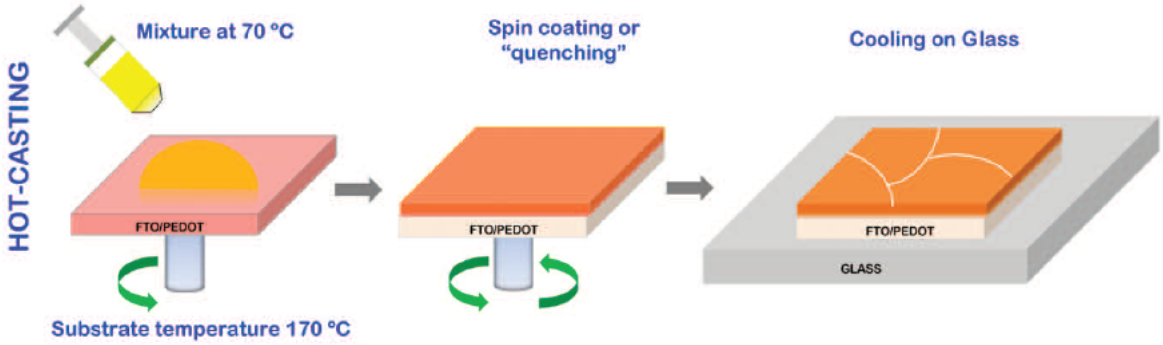


FIGURE I.20: Schéma descriptif de l'obtention d'un film de pérovskites avec des grains cristallins millimétriques par hot-casting [6]

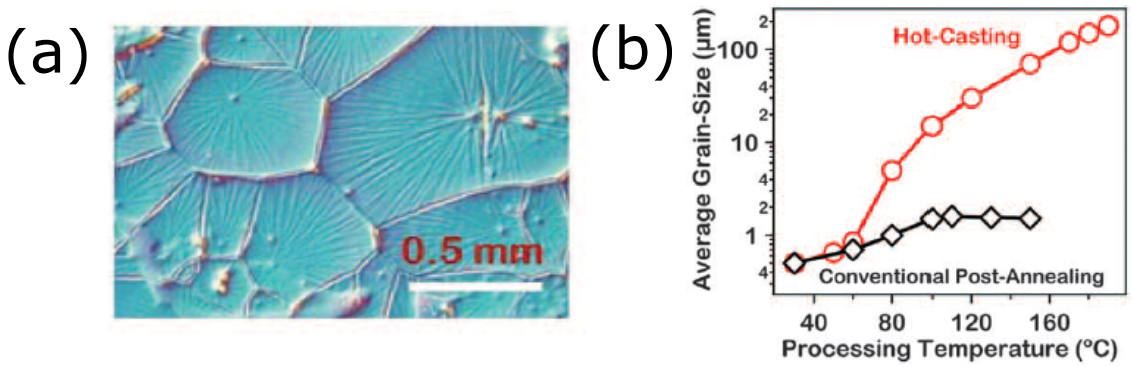


FIGURE I.21: (a) Image optique montrant des grains de taille millimétrique obtenus avec la méthode de Hot Casting, (b) : Comparaison de la taille des grains en fonction de la température du substrat, par la méthode du hot-casting et les méthodes classiques de post-recuit [6]

I.21b) où la taille des grains ne dépend pas de la température du solvant.
Cette subtilité conduit à la formation d'un film homogène sans trous et ayant des grains de taille millimétrique (figure I.21a).

La figure I.22 montre des images MEB de films obtenus par dépôt classique à température ambiante, suivi ou non d'un recuit, en comparaison avec ceux obtenus par hot-casting. La microstructure des films obtenus avec les méthodes classiques (I.22 a,b) est similaire à celle des études précédentes [71, 85]. Alors que les films obtenus par la méthode de Nie et ses co-auteurs (I.22 c, d) montrent une structure unique en forme de feuille et qui est la même pour les petits et les larges grains.

L'emploi de cette méthode dans les cellules solaires permet d'améliorer les rendements en s'affranchissant des effets de la polycristallinité. Les auteurs montrent

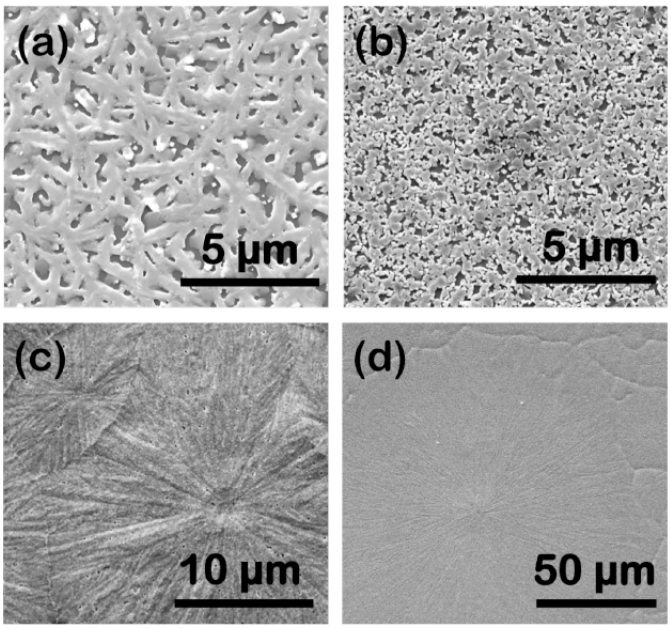


FIGURE I.22: Images MEB pour des films obtenus : avec des méthodes de post-recuit classiques (a) sans recuit, (b) recuit à 100 °C pendant 20 minutes ; et avec la méthode de hot-casting (c) à 120 °C et (d) à 180 °C.

qu'en augmentant la taille des cristallites du film, les caractéristiques des cellules solaires sont meilleures, jusqu'à un rendement maximal de 18 % pour les films ayant les plus gros grains.

2.2 Techniques de formation de monocristaux de pérovskites

Des travaux récents ont convergé vers de nouvelles méthodes de synthèse de monocristaux de pérovskites de grandes tailles et de très bonne qualité cristalline, en beaucoup moins de temps par rapport aux méthodes employées jusque là.
Nous allons présenter dans ce qui suit les différentes méthodes de synthèse de monocristaux de pérovskite proposées dans la littérature.

2.2.1 Cristallisation par diminution progressive de la température

La cristallisation par diminution de la température est une méthode classiquement employée pour la synthèse de monocristaux de pérovskites [86, 87].

En 2015, Y. Dang et al [7] ont utilisé cette méthode classique et ont obtenu des monocristaux millimétriques de MAPI (de dimension 10 mm x 10 mm x 8 mm), comme le montre la figure I.23. Partant d'une solution précurseur dissoute dans de l'acide iodohydrique HI et en diminuant à vitesse très lente la température de 65 °C à

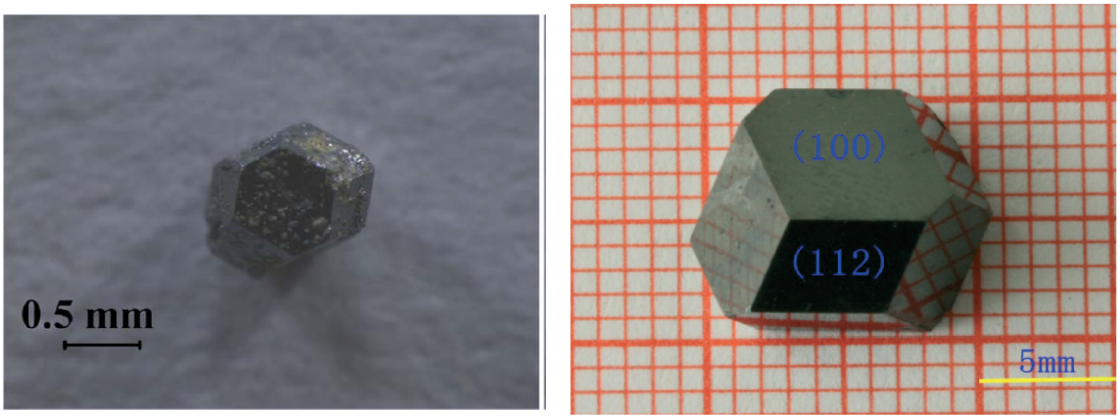


FIGURE I.23: Exemple de monocristaux synthétisés par le principe de diminution de la température [7].

40 °C , pour induire une saturation du soluté, des cristaux millimétriques se forment au bout de plusieurs jours de croissance.

2.2.2 Drop casting

H. H. Fang et al [88] ont adopté une méthode de « drop casting » , plus rapide que celle rapportée ci-dessus, pour synthétiser un monocristal de MAPI et étudier ses propriétés photophysiques intrinsèques. Pour ce faire, ils ont synthétisé une poudre blanche d'iodure de méthylammonium MAI après évaporation d'un mélange de méthylamine et d'acide iodohydrique HI dans l'éthanol. Cette poudre blanche restituée a été mélangée avec du PbI_2 dans du γ-butyrolactone (GBL), dans un rapport stoechiométrique 1 :1, pour obtenir une solution de couleur jaune. Les cristaux sont finalement obtenus par « drop casting » de cette solution sur des substrats de quartz chauffés à 100 °C pendant 20 min.

2.2.3 Antisolvent vapor-assisted crystallization (AVC)

O. M. Bakr et ses co-auteurs [8] ont développé un procédé de formation de cristaux par diffusion d'anti-solvant, « Antisolvent Vapor-assisted Crystallization » (AVC), dans lequel un anti-solvant approprié, typiquement le dicholorométhane (DCM) dans lequel la pérovskite n'est pas soluble, diffuse lentement dans une solution contenant les précurseurs de la pérovskite. Cette stratégie, illustrée par la figure I.24 conduit à la formation de cristaux $MAPbX_3$ sans fissure, de 100 mm^3 de volume et avec des longueurs de diffusion des porteurs qui dépassent 10 μm. Les auteurs ont estimé une densité de défauts de l'ordre de 10^9 à 10^{10} cm^{-3} dans leur matériau par des mesures de caractéristique I-V qui présente trois régions. Pour des valeurs intermédiaires des

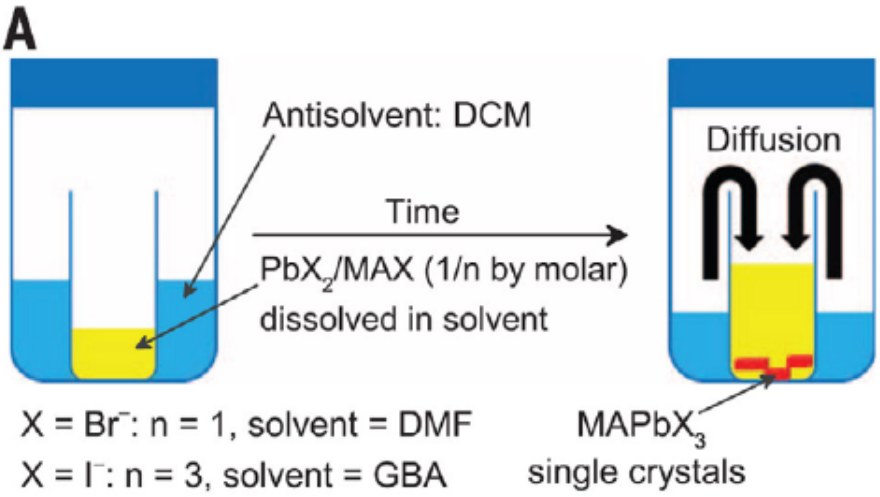


FIGURE I.24: Schéma représentatif du procédé d'AVC [8]

tensions, le courant montre une ascension rapide et non-linéaire. Cette observation indique un régime où tous les états de piégeage sont remplis par les porteurs de charges injectés. La tension V dans ce cas est proportionnelle à la densité de défauts. Ainsi, les auteurs ont estimé une densité de défauts qui est comparable à celle rapportée pour le silicium monocristallin [89].

2.2.4 Cristallisation en solution

Par convection ionique dans une solution de précurseurs, Q. Dong et al [9] ont développé une méthode de croissance de grands cristaux de MAPI. Cette méthode, représentée par la figure I.25 , est dite « Top-Seed Solution Growth » (TSSG). Des petits cristaux de MAPI synthétisés à l'avance par la méthode de diminution de la température légèrement modifiée [86] servent comme germes pour obtenir de plus grands cristaux. Les petits cristaux sont placés au fond d'un récipient contenant une solution saturée d'ions MA^+, Pb^{2+} et I^- et soumis à un gradient de température (le fond du récipient est à une température supérieure à celle de la partie haute).

Les gros cristaux croissent par la consommation des petits germes : la différence de température entre le fond et le haut du récipient induit une convection suffisante pour transporter la matière jusqu'au substrat de silicium. Les cristaux ainsi obtenus présentent des longueurs de diffusion de porteurs de charges très importantes, de l'ordre de 175 μm. Par ailleurs, Q. Dong et al. ont estimé la densité de défauts dans leurs cristaux, également à partir de la réponse I-V du matériau, et ont trouvé 3.6 x 10^{10} cm^{-3} (du même ordre de grandeur que celle trouvée dans les cristaux AVC), environ 5 ordres de grandeur plus petite que celle trouvée dans des films minces de MAPI obtenus par dépôt à la tournette, qui est de l'ordre de 2 x 10^{15} cm^{-3}.

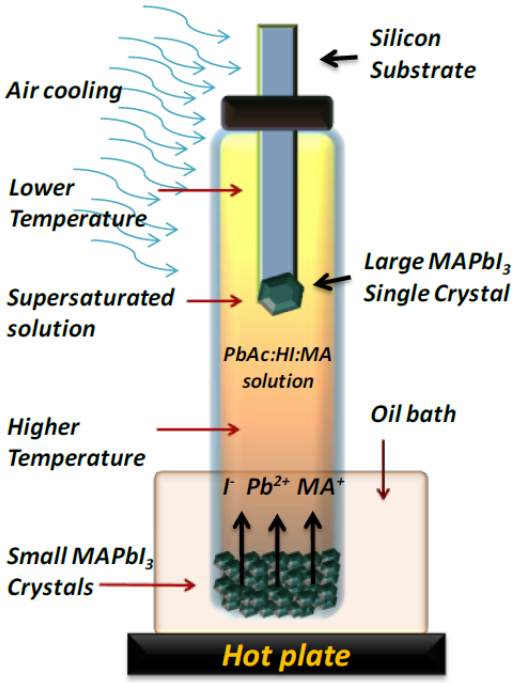


FIGURE I.25: Le principe de croissance des cristaux « Top-Seed Solution Growth » proposé par Q. Dong et al. [9].

Plus récemment, M. I. Saidaminov et ses co-auteurs [10] ont rapporté une méthode de synthèse rapide de cristaux : la cristallisation par température inverse ou « Inverse-Temperature Crystallization » (ITC) en anglais. Une solution précurseur de la pérovskite $CH_3NH_3PbX_3$ est préparée, à température ambiante pour X = Br, à 60 °C pour X = I. 2mL de cette solution sont placés dans un récipient maintenu à une température de 80 °C et 110 °C pour Br et I respectivement. Des cristaux de pérovskite se forment au bout de 3h (figure I.26), ce qui est très avantageux par rapport à d'autres méthodes de cristallisation nécessitant plusieurs jours de croissance.
La germination ne se fait pas pareillement pour les cristaux selon la nature de X : les cristaux présentent des formes différentes dues à leurs structures cristallines différentes. La figure I.27 montre des cristaux de MAPBr et MAPCl qui ont une forme de parallélépipède rectangle, alors que le cristal de MAPI croît selon une forme rhomboédrique.

Cette méthode est très intéressante car elle permet d'obtenir des cristaux de très bonne qualité en peu de temps. Par contre, son mécanisme reste mal défini. En général, en diminuant la température d'une solution, la solubilité d'un composé diminue, ainsi le matériau cristallise. Alors que dans le cas de cette méthode (ITC), les cristaux se forment en chauffant la solution. Les études se sont vite orientées vers l'amélioration de la méthode, en terme de rapidité et de qualité cristalline des

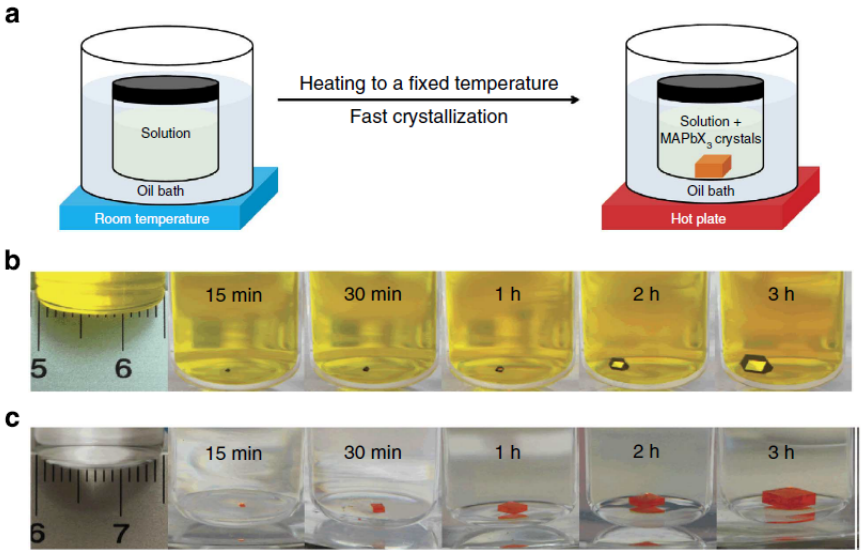


FIGURE I.26: (a) Illustration du principe de la méthode ITC « Inverse Temperature Crystallization ». Images de la croissance des cristaux (b) de MAPI et (c) de MAPbBr en fonction du temps [10].

composés obtenus, plutôt que sur la compréhension du mécanisme.

H. Snaith et al. [90] ont rapporté une explication du procédé. La supersaturation est la force motrice de la cristallisation en solution. Déterminer la cause de la cristallisation revient donc à déterminer le mécanisme par lequel une solution atteint sa limite de solubilité. Les auteurs montrent qu'en réalité, le chauffage provoque la dégradation des solvants DMF ou GBL en acide formique (FAH) ou en acide γ-hydroxybutyrique (GHB) respectivement, ce qui induit un changement d'acidité de la solution. Et c'est cette augmentation d'acidité qui déclenche la dissolution des colloïdes, qui sont des agrégats de plomb et d'iode naturellement formés en solution. Par conséquent, la concentration des ions libres augmente, résultant en une supersaturation et une cristallisation des pérovskites.
En reprenant la méthode de cristallisation proposée par M. I. Saidaminov et al, mais à des températures plus basses (25 °C - 30 °C), aucun cristal ne se forme. En gardant la même température et en rajoutant du FAH ou du GHB selon le solvant utilisé, les auteurs observent des cristaux au bout de 5 minutes. Cette expérience montre que la formation des cristaux en solution est initiée par le changement de concentrations des solutés (colloïdes) et non pas directement par la température.

Par ailleurs, partant du besoin de plus gros cristaux pour certaines applications comme les photodétecteurs, Y. Liu et al [11] ont développé une méthode relativement rapide pour préparer des cristaux de deux pouces (5 cm) de dimension. Pour ce faire,

pour un cristal de MAPI par exemple, ils ont préparé une solution de la partie CH_3NH_3I avec du PbI_2 dans le γ-butyrolactone (GBL) comme solvant, ont prélevé 20 mL de cette solution de précurseurs et l'ont laissée à 100 °C pendant 24 h. Ils obtiennent ainsi de petits germes de pérovskites qu'ils utilisent ensuite comme sites de nucléation dans une autre solution de précurseurs. En répétant cette étape à plusieurs reprises, le cristal continue à croître à chaque fois qu'il est mis dans une solution fraîchement préparée. Le plus grand cristal obtenu par cette méthode est celui avec de l'iode comme halogène, de dimensions 71 mm x 54 mm x 39 mm (figure I.27D).

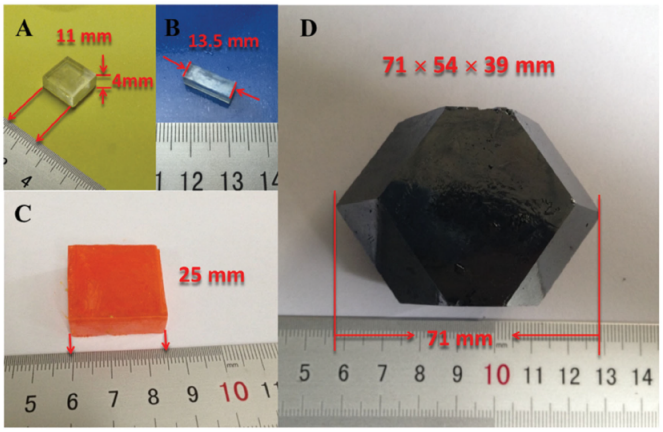


FIGURE I.27: Photos des cristaux synthétisés $CH_3NH_3PbX_3$, (A,B) X = Cl ; (C) X = Br ; (D) X = I [11]

2.2.5 Cast-Capping

V-C. Nguyen et al. [12] ont synthétisé des cristaux de grande surface et de quelques micromètres d'épaisseur (3.6 μm) de la pérovskite bromée $CH_3NH_3PbBr_3$, rectangulaires, de taille de domaines uniforme allant jusqu'à l'échelle millimétrique par une méthode simple nommée « cast-capping ».
Cette méthode consiste, comme illustré par la figure I.28, à déposer une solution de pérovskites sur un substrat, en première étape dite « casting ». Cette solution est ensuite prise « en sandwich » à l'aide d'un autre substrat, cette deuxième étape est dite « capping ». L'évaporation lente du solvant, à température ambiante, pendant quelques heures ou jours, permet alors la formation de larges cristaux entre les deux substrats.

2.2.6 Conclusion sur les méthodes de synthèse

Nous avons vu dans ce paragraphe différentes méthodes de synthèse de films minces de pérovskites hybrides 3D. Jusqu'à présent, le spin-coating, simple, rapide

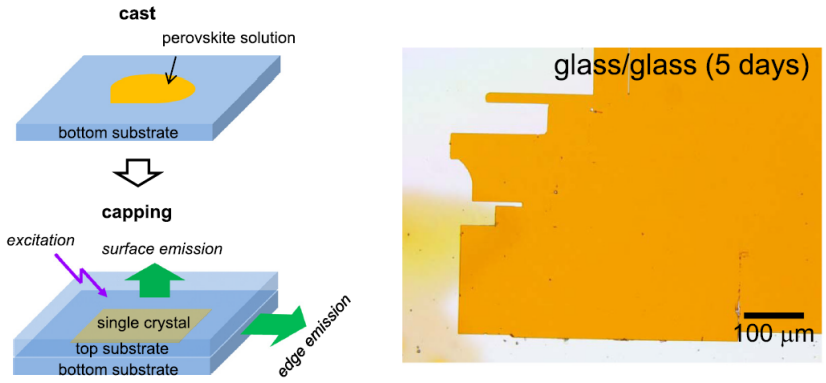


FIGURE I.28: gauche : Schéma illustratif du principe de la méthode de cast capping ; droite : exemple de cristaux obtenus [12]

et à bas coût, reste la méthode la plus utilisée [91, 92]. Les couches minces obtenues sont polycristallines, et présentent une importante variabilité dans leur morphologie. La majorité des couches utilisées dans les cellules solaires ont des grains de taille submicrométrique. Des méthodes comme le « hot-casting » s'avèrent très prometteuses pour améliorer la qualité cristalline des couches et tendre vers des films monocristallins.

Par ailleurs, nous avons décrit différentes méthodes de synthèse de cristaux de pérovskites. Les protocoles de synthèse récemment employés, en particulier l'ITC, aboutissent à la formation de monocristaux de pérovskites 3D de grande taille (centimétrique) et de très bonne qualité cristalline, ayant des densités de défauts bien inférieures à celles des couches minces polycristallines et d'une manière relativement rapide. Ces cristaux massifs sont appliqués à la réalisation de photodétecteurs [11] et sont particulièrement intéressants pour l'étude des propriétés intrinsèques des pérovskites hybrides.

3 Les pérovskites hybrides 3D

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux structures cristalline et électronique et aux propriétés de transport des pérovskites 3D.

3.1 Structure cristalline

Les structures cristallographiques de différentes pérovskites hybrides sont parmi les aspects fondamentaux les plus étudiés jusqu'à présent, d'autant plus qu'elles sont sujettes à des changements radicaux en fonction de la température.

Les études exploitant les variations du comportement de MAPI en fonction de

la température ont abouti à une classification des structures cristallines de cette pérovskite en fonction de la zone de température, comme le montre la figure I.29.

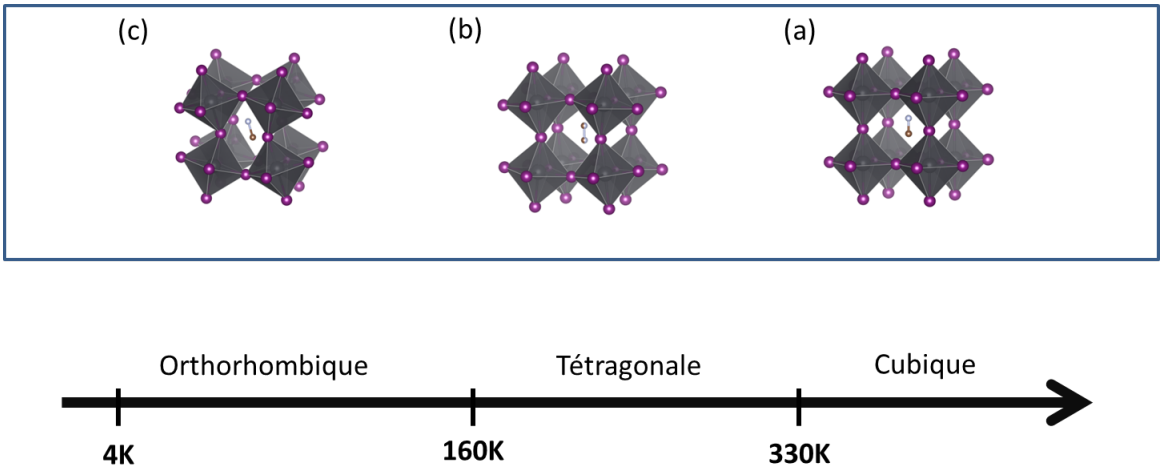


FIGURE I.29: Modèle de structure des phases (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique de MAPI.

A haute température, typiquement au-dessus de 330 K, cette pérovskite adopte une structure cubique, de groupe de symétrie Pm3m. C. Stoumpos et al. ont par ailleurs observé un faible déplacement ferroélectrique du cation Pb^{2+} [35] en 2013 qui induirait la formation d'une cellule unitaire tétragonale de groupe d'espace P4mm.
Quand on baisse la température, une première transition de la phase cubique vers la phase tétragonale, de groupe d'espace I4cm, se produit à température ambiante et résulte en une cellule unitaire tétragonale de volume double par rapport à celle de la phase cubique. Cette transition est accompagnée par une rotation collective des octaèdres PbI_6^{2-} autour de l'axe c [86, 93].
En diminuant la température davantage, une seconde transition vers la phase orthorhombique est observée vers 160 K pour MAPI [86, 87]. Cette transition implique à nouveau une distorsion des octaèdres PbI_6^{2-}, hors du plan ab, et la maille élémentaire correspondante possède également un volume double par rapport à celui de la phase tétragonale. Le groupe de symétrie Pnma lui est attribué [87].
En réalité, l'analyse des symétries des deux phases tétragonale et orthorhombique révèle qu'une transition continue de la phase tétragonale à la phase orthorhombique, au-dessous de 160 K, est très improbable. Par conséquent, le passage par une phase intermédiaire semble être nécessaire [87], mais cette phase n'a pas encore été identifiée.

Les phases cristallographiques de MAPbBr ont été également étudiées. Cette pérovskite se présente en phase cubique (Pm-3m) pour des températures $T \geq 236.9$ K, tétragonale (I4/mcm) pour $155.1 \leq T \leq 236.9$ K et orthorhombique pour $T \leq$

144.5 K [86, 87, 94].

Le comportement dynamique du cation organique $CH_3NH_3^+$ a suscité de nombreuses études du fait de son importance dans les transitions de phase et de son impact sur les propriétés diélectriques. Le centre de la structure cubique parfaite de la pérovskite est généralement occupé par un seul atome. Mais dans le cas de $CH_3NH_3PbX_3$ (X = I, Br ou Cl), le cation MA^+ est un groupement organique possédant un moment dipolaire. Les premières mesures de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton ont montré que ce cation connaît des mouvements de réorientation de l'axe C-N et des mouvements de rotation autour de l'axe C-N dans les phases cubiques et tétragonales [95]. A basse température, dans la phase orthorhombique, seuls les mouvements de rotation autour de l'axe C-N persistent. Les phases cubique et tétragonale présentent donc un désordre orientationel dynamique. La transition de phase tétragonale-orthorhombique est de type ordre-désordre. Une première étude basée sur la calorimétrie et la spectroscopie vibrationnelle IR [96] a proposé trois mécanismes possibles pour cette transition, toutes impliquant un état complètement ordonné du cation dans la phase orthorhombique. Cependant, les études plus récentes sont contradictoires sur le degré exact d'ordre du cation organique dans la phase orthorhombique [97].

Les propriétés physiques et chimiques (mobilité, propriétés de luminescence..) du matériau peuvent dépendre de sa phase cristalline [35]. Ainsi un passage d'une phase cristalline à une autre au sein d'un dispositif soumis à des contraintes externes pourrait affecter le bon fonctionnement de ce dernier. En particulier, la transition de phase cubique-tétragonale de MAPI se trouve dans la zone de fonctionnement thermique des dispositifs. Une analyse de ses éventuels impacts sur leur rendement et leur stabilité a été donc nécessaire. Les études semblent montrer que cette transition cubique-tétragonale est lente [98, 99], réversible [98] et n'a pratiquement pas d'effets sur les propriétés du matériau et le fonctionnement des dispositifs, notamment les cellules solaires [99, 100].

3.2 Structure électronique

Avant la percée des pérovskites hybrides en 2012, les calculs de leur structure de bandes étaient relativement rares. En 2004, Y. H. Chang et C. H. Park [65] ont calculé les structures électroniques des pérovskites hybrides organiques-inorganiques de type $CH_3NH_3PbX_3$ et des pérovskites inorganiques $CsPbX_3$ (X = Cl, Br et I) par la méthode dite « first-principles pseudopotential total-energy calculations ». D'après cette étude, il s'avère que les structures électroniques des deux types de pérovskites présentent des similarités notables. En effet, les niveaux électroniques de la molécule organique se trouvent localisés profondément dans les bandes de conduction et de valence. Alors que les états de bord des bandes proviennent essentiellement des liai-

sons Pb-X. Les auteurs concluent que l'impact du cation organique sur les propriétés optoélectroniques du matériau sont négligeables.

Au contraire, en 2008, une équipe italienne a suggéré que les propriétés électroniques, en particulier la valeur du gap, peuvent être modulées en fonction du cation organique, et plus précisément de sa taille [101]. Par ailleurs, cette étude, basée sur des calculs ab initio, a montré l'importance de la cage inorganique sur les propriétés structurales et électroniques des pérovskites inorganiques et hybrides 3D à base d'halogénure d'étain. En particulier, les variations structurales, déformation ou tilt des octaèdres, peuvent engendrer des variations importantes au niveau de la valeur du gap.

Suite à l'engouement mondial autour des pérovskites hybrides, plusieurs investigations théoriques ont été dédiées au calcul de leur structure de bandes. Ces calculs conduisent généralement à une structure de bandes avec un gap direct au point R de la zone de Brillouin, comme le montre l'exemple de la figure I.30. Par ailleurs, la bande de valence résulte de la combinaison anti-liante des orbitales atomiques 6s du plomb Pb et np de l'halogénure X, la contribution essentielle provient des états anioniques np. Alors que la bande de conduction est essentiellement formée des orbitales atomiques vides 6p du Pb, avec une légère contribution des états np de X. Ceci reflète le caractère ionique des pérovskites hybrides.

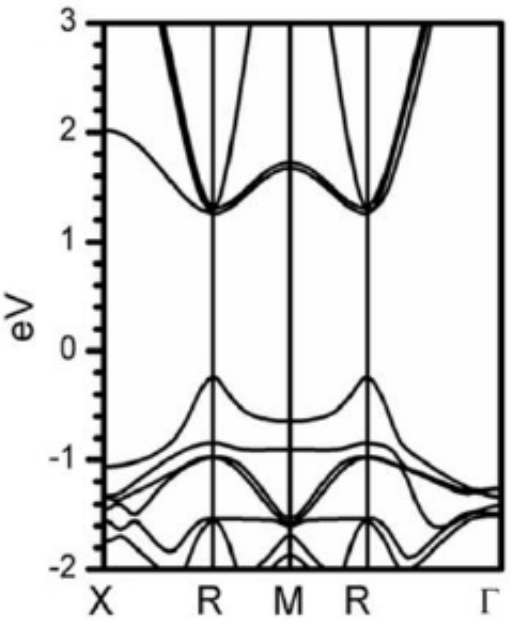


FIGURE I.30: Structure de bandes de MAPI calculée par la DFT [13] dans la phase tétragonale.

Les études des propriétés électroniques s'appuyant sur différentes connaissances théoriques ont permis d'aller plus loin dans la description de la structure électronique par l'introduction des effets relativistes, en particulier le couplage spin-orbite [14, 16, 102–105].
Notamment, l'équipe de J. Even à l'INSA de Rennes, avec laquelle nous sommes en collaboration, a développé un calcul de structure de bandes en considérant l'effet de l'interaction spin-orbite. Les structures de bandes des pérovskites MAPI et MAPbBr ont été calculées par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec et sans couplage Spin-Orbite (SO), dans la phase orthorhombique, à basse température, de groupe de symétrie Pnma (figures I.31 et I.32).

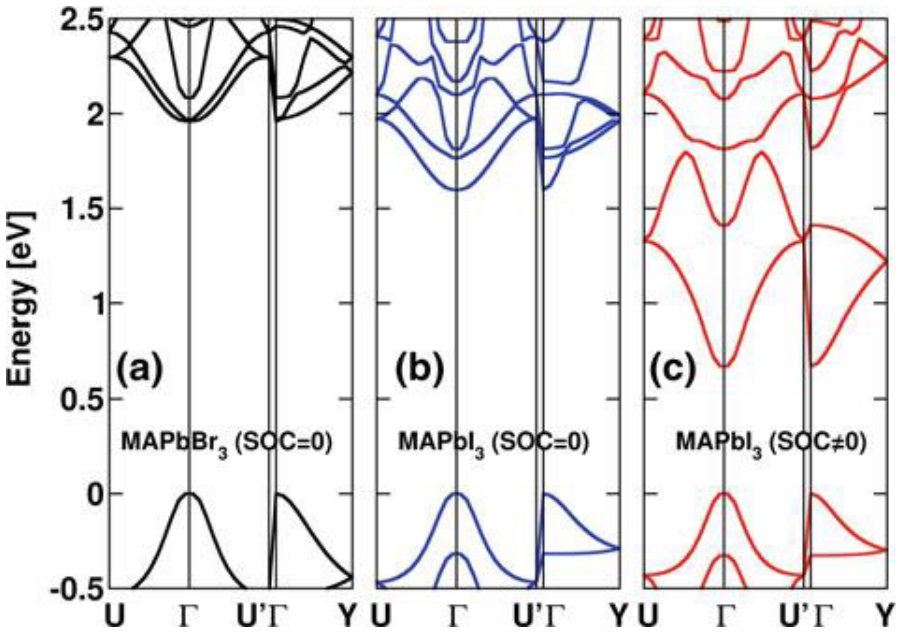


FIGURE I.31: Structure de bandes de (a) MAPbBr sans le couplage spin-orbite SO, (b) MAPI sans SO, (c) MAPI avec SO [14] dans la phase orthorhombique.

Les figures I.31 et I.32 mettent en évidence l'effet de l'interaction spin-orbite sur la structure de bandes. On constate que la valeur du gap est surestimée quand on ne tient pas compte de l'interaction SO. En effet, l'introduction du couplage SO dans les calculs apporte une correction de 0.5 eV et 0.8 eV pour MAPI et MAPbBr respectivement [106] du fait d'un abaissement de l'énergie de la bande de conduction.

De plus, le couplage SO introduit une levée de dégénérescence dans la bande de conduction de l'ordre de 1 eV, ce qui est en soi un effet remarquable et inhabituel en comparaison avec les semi-conducteurs classiques, comme GaAs et CdTe, où cette levée de dégénérescence est observée dans la bande de valence.

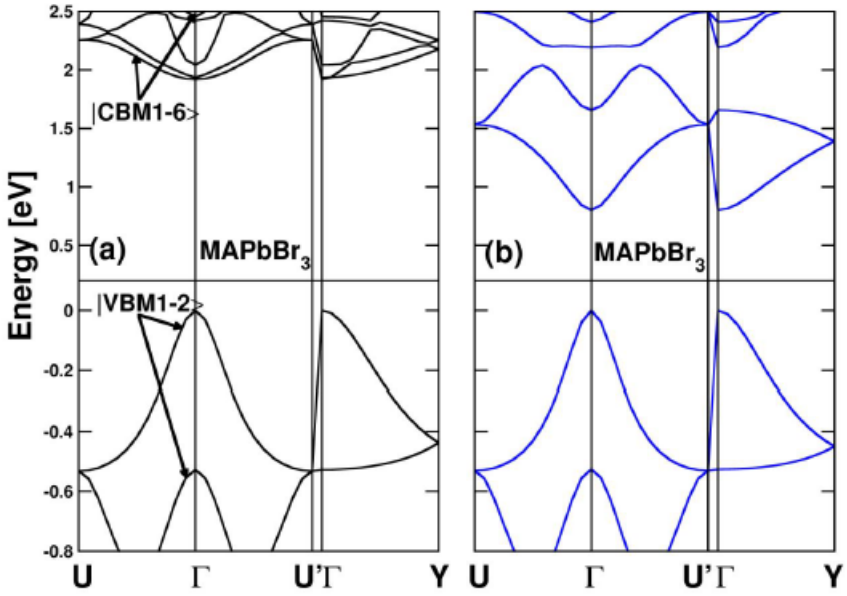


FIGURE I.32: Structure de bandes de MAPbBr (a) sans le couplage spin-orbite SO, (b) avec le couplage spin-orbite SO [15] dans la phase orthorhombique.

Remarque : Les calculs basés sur la méthode DFT sous-estiment le gap de 1 eV environ [16]. Ainsi la structure de bandes calculée sans couplage SO par DFT, semble donner une valeur correcte du gap du fait de la compensation des deux erreurs.

Une autre méthode a été également appliquée pour calculer les structures de bandes des pérovskites hybrides : celle qui couple les calculs GW, basés sur la fonction de Green (G) et le potentiel coulombien écranté (W), à l'interaction SO [16,107]. Cette méthode tient compte des effets à plusieurs corps et conduit à une estimation correcte de la valeur du gap. La figure I.33 montre une comparaison des valeurs du gap estimées selon plusieurs approches théoriques, notamment la DFT et le GW couplés à l'interaction SO. En particulier, le calcul SO-GW estime la valeur du gap à 1.67 eV [16], ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de 1.64 eV mesurée en spectroscopie d'absorption .

J. Even et ses co-auteurs ont introduit les fonctions de Bloch, qui sont des techniques issues de la physique du solide, afin de remonter à la structure électronique des pérovskites. Ces travaux démontrent que les propriétés électroniques des pérovskites hybrides peuvent être décrites par les mêmes méthodes de physique du solide employées pour les semiconducteurs inorganiques classiques.

Un impact important de l'ion halogénure sur la structure de bandes a été souligné

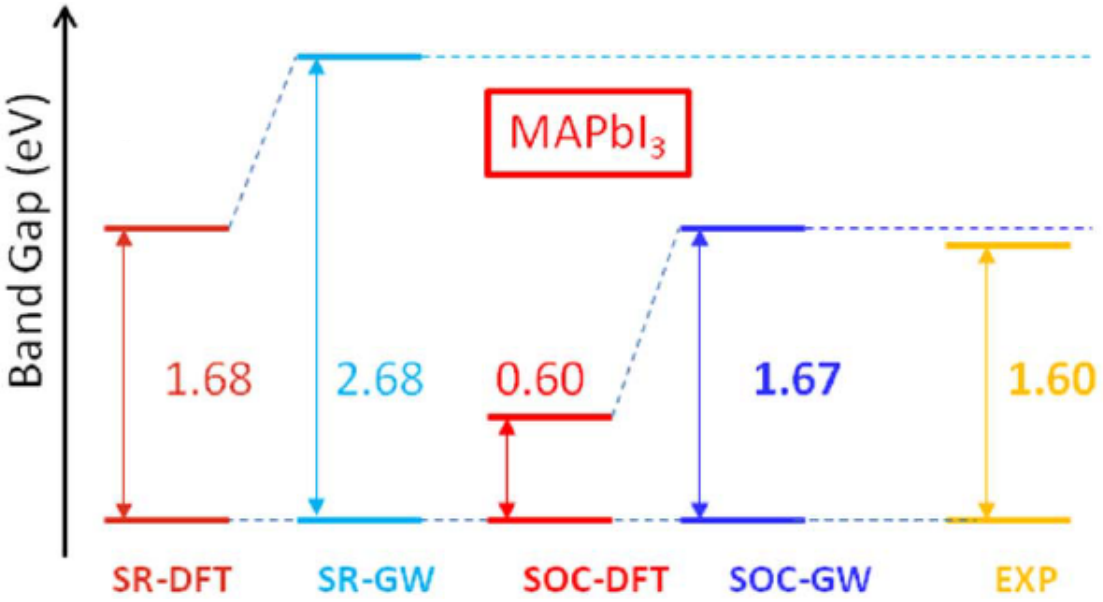


FIGURE I.33: Comparaison entre la valeur expérimentale du gap de MAPI et plusieurs valeurs calculées à partir des différentes théories utilisées [16].

par N. G. Park et al. [108] et montré par les calculs de l'équipe de J. Even. La figure I.31(a et b) montre les bandes de valence et de conduction calculées sans couplage spin-orbite pour MAPbBr et MAPI. Une différence entre les structures de bandes est observée, notamment au niveau de la valeur du gap. L'ion halogénure a un impact plus important sur la structure de bandes de la pérovskite que le cation organique ou inorganique A.

Un autre résultat important est amené par les calculs de structure de bandes, à savoir les masses effectives des électrons et des trous [108, 109].
Le couplage SO a été également introduit dans l'estimation des masses effectives des porteurs de charge dans MAPI, pour la première fois par G. Giorgi et al [109]. Les auteurs ont estimé les valeurs des masses effectives des électrons et des trous sans et avec couplage SO. Ils obtiennent $m_e^* = 0.32m_0$ et $m_h^* = 0.36m_0$, pour les électrons et les trous respectivement, sans le couplage SO, comparés avec $m_e^* = 0.23m_0$ et $m_h^* = 0.29m_0$ en introduisant l'interaction SO dans leur calcul. Les valeurs de m_e^* et m_h^* tenant compte du couplage SO sont comparables à celles du silicium utilisé dans les cellules solaires iorganiques commerciales qui sont estimées à $m_e^* = 0.19m_0$ et $m_h^* = 0.16m_0$ [110] pour les électrons et les trous légers respectivement.
Comme la mobilité est inversement proportionnelle à la masse effective, leur résultat est consistant avec la propriété de transport ambipolaire à longue portée et les coefficients de diffusion légèrement plus importants pour les électrons que pour les trous [31].

La table suivante reporte des valeurs de masse effective réduite, déduites de mesures expérimentales dans $CH_3NH_3PbX_3$, avec X étant du brome (Br) ou de l'iode (I). La valeur théorique de masse effective réduite, calculée avec les masses effectives d'électron et de trou en tenant compte de l'interaction spin-orbite, est de 0.128 [109]. Elle se compare très bien aux valeurs expérimentales rapportées dans la table I.2. Ces valeurs faibles de masse réduite expliquent en partie les valeurs relativement élevées de mobilité dans les pérovskites hybrides.

TABLE I.2: Valeurs expérimentales de la masse réduite dans MAPI et MAPbBr

Pérovskites	Masse Réduite	Référence
MAPI	$0.15m_0$	Tanaka et al. [111]
	$0.09m_0$	Koutselas et al. [112]
	$0.12m_0$	Hirasawa et al. [113]
MAPbBr	$0.13m_0$	Tanaka et al. [111]
	$0.12m_0$	Kouselas et al. [112]

3.3 Propriétés de transport

Les pérovskites hybrides tridimensionnelles possèdent de bonnes propriétés de transport des charges, comme le démontrent les rendements obtenus par les cellules solaires planaires les contenant. Cependant, une grande dispersion des valeurs de mobilité des charges et de leur longueur de diffusion est relevée dans la littérature. En effet, la longueur de diffusion, comme la durée de vie des porteurs et leur mobilité, dépendent de la structure granulaire et de la méthode de synthèse de la pérovskite.

La longueur de diffusion des porteurs L_D est, par définition, une relation entre le coefficient de diffusion D et le temps de vie des porteurs τ, donnée par :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \tag{I.3}$$

On peut aussi écrire cette longueur de diffusion en fonction de la mobilité et du temps de vie des porteurs :

$$L_D = \sqrt{K_B \mu T \tau / e} \tag{I.4}$$

K_B, μ, T et e sont la constante de Boltzmann, la mobilité des charges, la température absolue et la charge élémentaire respectivement.

Les premières valeurs de mobilité ont été estimées en 1995 par D. B. Mitzi [114] par une méthode à 4 pointes sur un cristal de $CH_3NH_3SnI_3$ intrinsèquement dopé p : 50 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour la mobilité des trous.

Les mobilités estimées pour les électrons et les trous dans les pérovskites ont généralement des valeurs assez proches, ce qui indique un transport ambipolaire pour ce matériau. Des mesures de la cinétique de la photoconductivité TeraHertz (THz) normalisée par la densité d'excitation, effectuées sur des couches minces de MAPI déposées sur TiO_2, donnent des valeurs de 12.5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et 7.5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les mobilités des électrons et des trous respectivement [115].

D. Stranks et al [31] ont procédé par mesures d'absorption transitoire et d'extinction de photoluminescence pour estimer les longueurs de diffusion : ils trouvent des longueurs de diffusion des électrons et des trous de l'ordre de 100 nm dans une couche de $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI) et 1 μm dans une couche de $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (MAPICl), les deux couches minces étant déposées par spin-coating, protégées par du PMMA et ayant un même ordre de grandeur d'épaisseur. La longueur de diffusion plus élevée dans le cas de la couche mince de MAPICl suggère un rôle d'organisation de la structure joué par les ions chlorure. Ces ions, qui ne sont plus présents dans la phase finale de la pérovskite, contribuent à une meilleure cristallinité et homogénéité de la structure, la densité des défauts de MAPICl est alors inférieure à celle de MAPI.

En 2015, Q. Dong et al [9] ont reporté des longueurs de diffusion de plus de 175 μm pour un monocristal de MAPI obtenu par croissance en solution, intégré dans une structure photovoltaïque et illuminé sous 1 soleil (équivalent à 100 $mW.cm^{-2}$). Ils ont également mesuré les mobilités des charges par effet Hall : 105 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les trous et 24 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les électrons.

Les différentes estimations reportées dans la littérature, bien qu'elles soient variées, soulignent des propriétés de transport prometteuses et un caractère ambipolaire de transport dans les pérovskites 3D très favorable pour le photovoltaïque. Ces valeurs sont modestes par rapport à celles du silicium, qui présente des mobilités des charges bien plus élevées de l'ordre de 1.45 x 10^3 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et 4.5 x 10^2 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les électrons et les trous respectivement, mais elles sont largement supérieures à celles des matériaux organiques qui ont des mobilités de 10^{-2} à 10^{-1} $cm^2V^{-1}s^{-1}$.

Par ailleurs, les propriétés de transport supérieures obtenues pour les monocristaux de MAPI par rapport aux couches minces soulignent l'effet limitant de la polycristallinité de ces couches sur les performances du matériau.

3.4 Flexibilité chimique

La flexibilité chimique des pérovskites hybrides permet de jouer sur chaque bloc constituant le matériau afin de modifier ses propriétés ou de le fonctionnaliser en vue d'applications spécifiques.

3.4.1 Le cation organique

Pour un métal M et un halogénure X donnés, le choix du cation organique A correspondant est limité, du fait qu'il doit s'insérer entre les octaèdres MX_6^{2-} pour former la structure ABX_3. Le facteur de tolérance de Goldschmidt t, défini dans le premier paragraphe de ce chapitre décrit les combinaisons possibles pour le cation organique. Le paramètre t doit être inférieur à 1 pour maintenir une structure tridimensionnelle.
La plupart des études se sont focalisées sur les pérovskites hybrides reposant sur le cation organique $CH_3NH_3^+$. Toutefois, la valeur optimale du gap se trouve entre 1.1 et 1.4 eV pour une cellule solaire à jonction unique [116, 117]. Le gap de MAPI se situant à 1.64 eV, les recherches se sont orientées vers la synthèse de pérovskites à gap plus faible.

D'autres petits cations organiques monovalents peuvent être utilisés, tel que le formamidinium $HC(NH_2)_2^+$ (FA) qui a été récemment employé pour remplacer le méthylammonium $CH_3NH_3^+$ [118–120]. Le cation FA possède un rayon légèrement supérieur à celui du groupe CH_3 [121], ce qui résulte en une augmentation du facteur de tolérance t. Un tel cation plus large mais qui maintient la structure ABX_3 de la pérovskite induit généralement une réduction de l'énergie de la bande interdite. La pérovskite $FAPbI_3$ ainsi obtenue possède une énergie de gap de 1.47 eV (843 nm) [118], plus proche de la valeur optimale de 1.4 eV [116]. Son absorption est donc décalée vers le rouge par rapport à celle de MAPI, comme le montre la figure I.34, ce qui permet d'augmenter la collecte de la partie infrarouge du spectre solaire. Introduite dans une cellule solaire planaire, la pérosvkite $FAPbI_3$ a permis des rendements prometteurs allant jusqu'à 14 % [119].
Par ailleurs, une nouvelle pérovskite $EAPbI_3$ a été synthétisée avec l'éthylammonium $C_2H_5NH_3^+$ (EA) comme cation organique. Bien que son rayon de 2.2 Å soit inférieur à 2.5 Å, correspondant à $t \leq 1$, le cation EA ne maintient pas la stabilité de la structure. Le rendement d'une cellule solaire le contenant est ainsi assez médiocre : 2.4 % [122] .

Dans la même optique d'optimisation de l'énergie du gap, on relève dans la littérature plusieurs exemples de combinaisons de parties organiques. Un premier exemple est la synthèse d'une pérovskite $(MA)_x(FA)_{1-x}PbI_3$ [36] qui permet de changer l'énergie du gap en jouant sur les proportions de MA et FA, et ainsi de décaler l'absorption vers le rouge. Différents mélanges ont été testés dans des dispositifs solaires : le système $(MA)_{0.6}(FA)_{0.4}PbI_3$ est le plus performant avec un rendement de 15% . En plus d'une meilleure collecte de la lumière solaire, cette pérovskite a montré une très bonne efficacité de collection des charges et une grande longueur de diffusion.

L'introduction des atomes de Cs, comme dopants de la partie organique de la pérovskite, est récemment apparue comme une stratégie pour améliorer les rende-

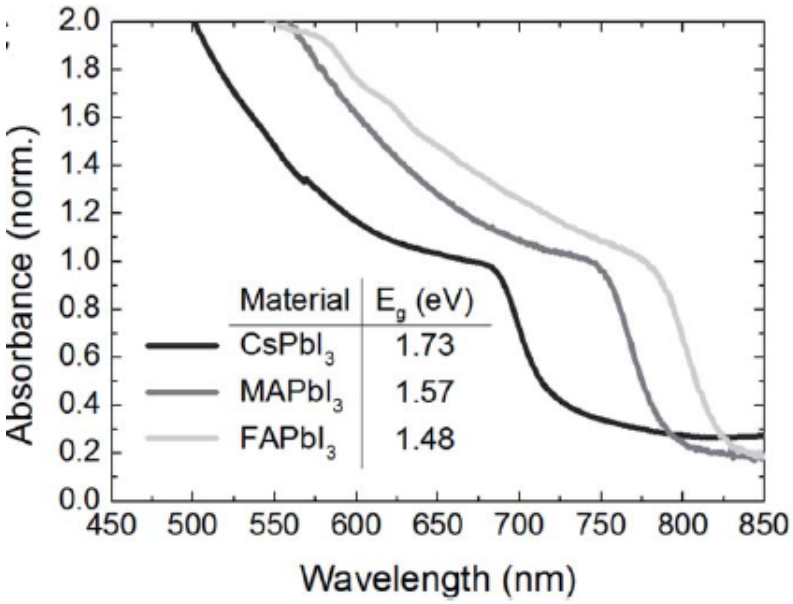


FIGURE I.34: Modulation de l'énergie du gap par remplacement du cation. Spectres d'absorption de la pérovskite $APbI_3$, A étant du césium Cs, méthylammonium MA ou formamidinium FA.

ments des cellules solaires et leur stabilité [123]. Parmi les premières études apparaît celle de Choi et al. qui présente un dopage de 10% en césium, $Cs_{0.1}(MA)_{0.9}PbI_3$. Ce dopage a permis une amélioration de la structure du film déposé, traduite par une augmentation de l'efficacité des cellules solaires planaires inversées pérovskite/fullerène de 5 % à 7 % [124]. Cette alternative a évolué avec les travaux de N. G. Park et al. [125] qui ont synthétisé une pérovskite avec un mélange Cs/FA et ont obtenu un rendement de 16.5 % . La pérovskite synthétisée a par ailleurs montré une augmentation de la stabilité thermique et de la stabilité contre l'humidité.
Le dernier rendement certifié de 22 % [30] a été obtenu avec une pérovskite contenant un mélange de trois cations : MA, FA et Cs. Cette évolution notable montre l'importance de ce type de dopage avec des atomes de Cs pour obtenir des taux de conversion plus élevés mais également une durée de vie des cellules améliorée.

L'intégration des cations de Rubidium Rb^+, légèrement plus petits que les cations Cs^+, dans la composition de la pérovskite a été également proposée par M. Saliba et al. [126] Les auteurs ont présenté quatre nouvelles combinaisons de différents cations et ont obtenu des rendements très prometteurs. Ces combinaisons ainsi que les rendements associés sont reportés dans la table I.3.

Une autre étude propose la synthèse d'une pérovskite dont la partie organique est un mélange de l'acide 5-aminovalérique (5-AVA) et du méthylammonium MA [127].

TABLE I.3: Combinaison de différents cations et rendements associés, proposés par M. Saliba et al [30].

Mélange de cations	Rendement obtenu
RbFA	14 %
RbCsFA	19.3 %
RbMAFA	19.2 %
RbCsMAFA	20.6 %

Cette pérovskite fait preuve de plusieurs propriétés améliorées : elle présente une densité de défauts réduite, une meilleure structure granulaire permettant de couvrir la totalité de la surface de TiO_2 d'une manière homogène et un rendement quantique important pour la séparation des charges photoinduites. Une cellule solaire à base de $(5\text{-AVA})_x(MA)_{1-x}PbI_3$ a donné un rendement de 12.8 % avec une grande stabilité, de plus de 1000 heures sous la lumière ambiante à l'air.

3.4.2 Le cation métallique

Le cation M^{2+} est un métal lourd divalent, tel que Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}... Le plus couramment utilisé est Pb^{2+}, mais l'utilisation du plomb dans les cellules solaires constitue un problème environnemental malgré sa présence en quantités faibles du fait de sa toxicité et de sa solubilité dans l'eau [46, 128, 129]. Sa substitution par un autre métal moins toxique est recherchée : d'autres métaux ont été testés comme substituant du plomb, notamment l'étain (Sn).

La gamme des valeurs optimales de gap pour une bonne collection des photons du soleil se situe entre 1.1 et 1.4 eV : le gap de $MASnI_3$ vaut 1.21 eV, ce qui permet une meilleure collection de la lumière solaire que MAPI.
L'étain ayant un rayon ionique très proche de celui du plomb faisant partie de la même famille de métaux et étant moins toxique que le plomb, parait être le meilleur candidat. Cependant, Sn^{2+} s'oxyde facilement à l'air et forme un composé volatile SnI_4 [46,130]. La substitution du plomb par l'étain pose donc un problème important de stabilité de la pérovskite et les rendements obtenus par les cellules solaires à base d'étain restent faibles [128], de l'ordre de 5 % .

L'alliage Pb/Sn est apparu comme une alternative en vue de l'optimisation de la valeur du gap. Des pérovskites mélangeant les deux métaux ont été synthétisées sous la forme $MASn_xPb_{1-x}I_3$ [17] et les auteurs de cette étude montrent un décalage du gap en fonction du ratio x, comme le montre la figure I.35. La combinaison la plus performante obtenue est la pérovskite $CH_3NH_3Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ avec un rendement de cellule de 4.18 % , son spectre d'absorption est décalé de 260 nm vers l'infrarouge par rapport à celui de MAPI. Par ailleurs, W. Liao et al. ont récemment rapporté la synthèse d'une pérovskite mixte avec un alliage Pb/Sn et une combinaison de

formamidinium et de méthylammonium. La cellule la plus efficace est obtenue avec la pérovskite $(FASnI_3)_{0.6}(MAPbI_3)_{0.4}$, démontrant un rendement de 15 % [131].

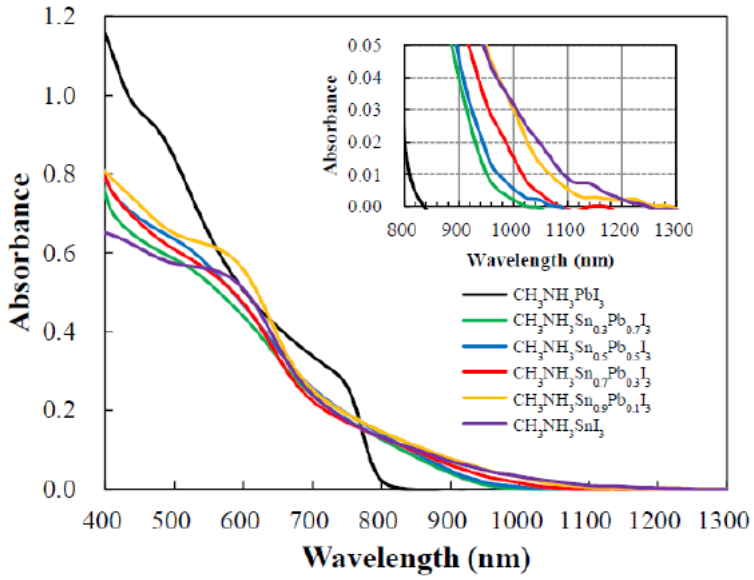


FIGURE I.35: Spectres d'absorption reportés par Ogomi et al [17] de $MASn_xPb_{1-x}I_3$ déposé sur une couche de TiO_2 pour différentes valeurs de x.

3.4.3 L'halogénure

Les halogénures couramment utilisés dans la structure pérovskite sont I, Br ou Cl. Les pérovskites correspondantes présentent un déplacement de leur spectre d'absorption vers les faibles longueurs d'onde, donc une augmentation de l'énergie du gap (blueshift) en passant de l'iode au brome puis au chlore [132].

On trouve également dans la littérature des pérovskites avec un mélange d'halogène de type $RNH_3PbX_{3(1-x)}Y_{3x}$, X et Y étant I, Br ou Cl. Le mélange de deux halogénures permet de varier l'énergie du gap d'une manière continue en fonction du ratio x. Ces pérovskites ont fait l'objet de plusieurs études, dont celle de Mosconi et al. en 2013 sur la pérovskite $MAPbI_{3-x}X_x$ [132]. Plus récemment l'étude de Snaith et ses collaborateurs [119] a démontré une modulation du gap entre 1.48 eV et 2.23 eV, accompagnée d'une variation de la couleur du film, pour la pérovskite $FAPbI_{3-x}Br_3$.

4 Propriétés optiques et excitoniques

Dans une première partie nous rappelons quelques notions concernant les excitons dans les matériaux semiconducteurs. La seconde partie est dédiée à l'état des connaissances des propriétés optiques et des effets excitoniques dans les pérovskites 3D. Rappelons que pour les propriétés optiques, nous avons choisi de présenter l'état de l'art en 2014. Les connaissances apparues entre 2014 et 2017 seront discutées au cours des chapitres III et IV, en même temps que l'exposé de nos propres résultats.

4.1 Absorption bande-à-bande

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants, est décrit par la théorie des bandes, qui modélise les niveaux d'énergie accessibles aux électrons par des bandes d'énergie permises séparées par des bandes d'énergie interdites. Quand le semiconducteur est à l'équilibre à T = 0 K, la dernière bande d'énergie remplie est la bande de valence (BV), la première bande vide est la bande de conduction (BC), dont les courbes de dispersion sont représentées sur la figure I.36. E_G indique l'énergie de la bande interdite qui correspond à l'écart en énergie entre le maximum de la bande de valence (E_v) et le minimum de la bande de conduction (E_c).

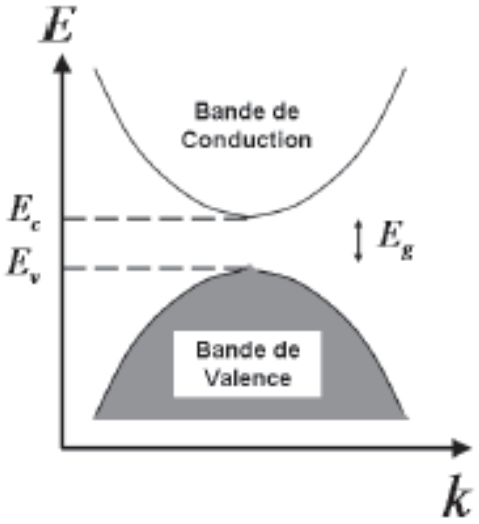


FIGURE I.36: Courbes de dispersion simplifiées des électrons dans la bande de valence et la bande de conduction dans le cadre de l'approximation parabolique.

Dans un solide cristallin, l'absorption d'une radiation lumineuse suffisamment énergétique, ayant une énergie au moins égale à celle de la bande interdite E_G, promeut un électron occupant un état dans la bande de valence, de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_v}$,

vers un état situé dans la bande de conduction de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_c}$. Il se crée alors une place vacante dans la bande de valence, qui est assimilée à une quasi-particule et appelée « trou », chargée positivement (+e), comme le montre la figure I.37.

Au voisinage d'un extremum des bandes (BV ou BC), dans le cadre de l'approximation parabolique, les relations de dispersion sont :

$$E_{BC}(\overrightarrow{k}) = E_G + \frac{\hbar^2 \overrightarrow{k^2}}{2m_e^*} \tag{I.5}$$

et

$$E_{BV}(\overrightarrow{k}) = 0 - \frac{\hbar^2 \overrightarrow{k^2}}{2m_h^*} \tag{I.6}$$

Le maximum de la bande de valence est pris comme origine des énergies. m_e * et m_h * sont les masses effectives des électrons et des trous respectivement.

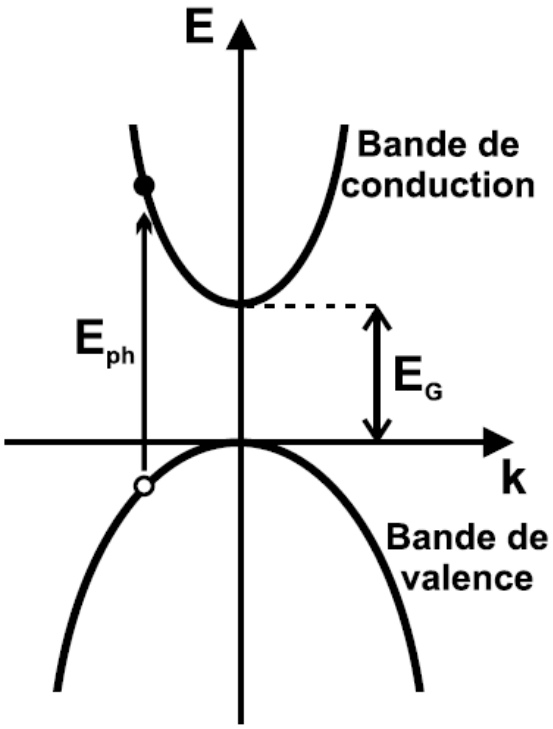


FIGURE I.37: Représentation schématique de l'absorption d'un photon dans un semiconducteur

Le coefficient d'absorption bande-à-bande d'un cristal peut être calculé dans le cadre d'un calcul d'interaction lumière-matière. Ce coefficient est proportionnel à la densité d'état jointe : $\alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar w - E_g}$.

4.2 Exciton

A basse température, les spectres d'absorption de plusieurs matériaux semiconducteurs présentent des raies à des énergies légèrement inférieures à celle de la bande interdite. La figure I.38 montre l'exemple du coefficient d'absorption expérimental du GaAs. L'origine de ces raies provient de l'interaction coulombienne qui existe entre l'électron chargé négativement et le trou chargé positivement conduisant à la formation d'une quasi-particule excitonique. Un exciton est une paire électron-trou liée par interaction coulombienne. Les effets excitoniques dans les semi-conducteurs sont alors révélés par l'observation de ces pics d'absorption.

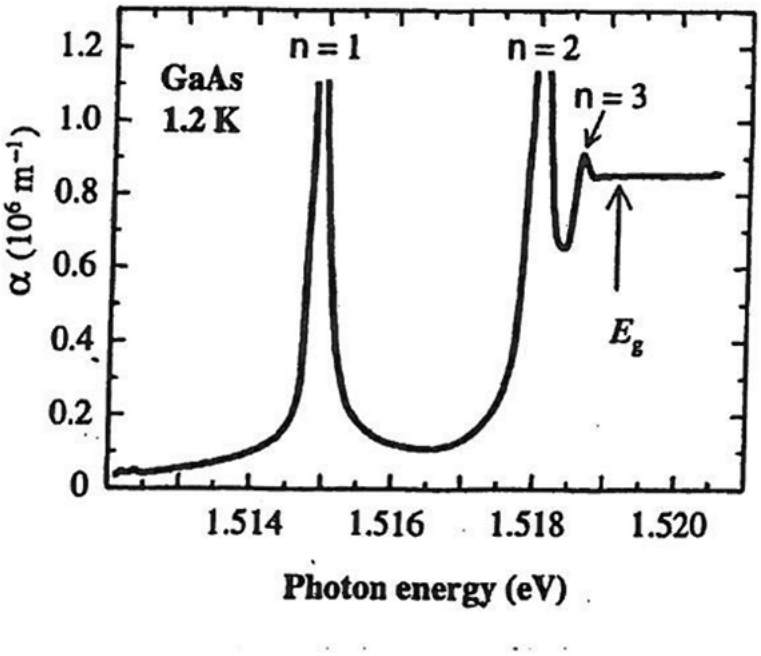


FIGURE I.38: Coefficient d'absorption expérimental du GaAs à basse température [18].

On définit l'énergie de liaison de l'exciton $E_{liaison}$ comme étant l'énergie nécessaire à sa dissociation, ou autrement dit l'énergie gagnée par les particules lorsqu'elles forment l'exciton. Le rayon de Bohr excitonique a_B représente la distance moyenne entre l'électron et le trou.

On distingue deux types d'excitons (figure I.39) : les excitons de Wannier-Mott et les excitons de Frenkel.

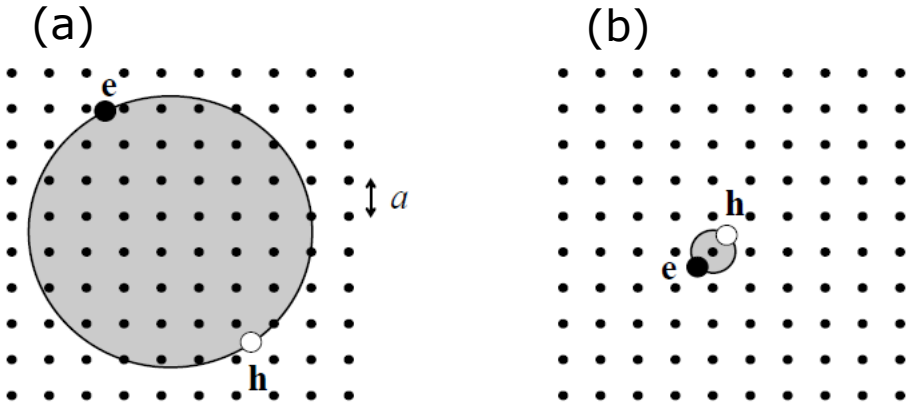


FIGURE I.39: Diagramme schématique des excitons (a) de type Wannier-Mott, (b) de type Frenkel [19].

4.2.1 Excitons de Wannier-Mott

Les excitons de Wannier-Mott, dits excitons libres ou encore délocalisés, sont des excitons de grand rayon et faiblement liés (figure I.39a). Ce sont les excitons qu'on trouve typiquement dans les semiconducteurs inorganiques ayant une constante diélectrique relativement élevée.

Modélisation des excitons de Wannier-Mott Dans le cas des excitons de Wannier-Mott, la distance moyenne entre l'électron et le trou est suffisamment grande pour permettre de modéliser l'exciton par un système hydrogénoïde. Dans ce cadre, le mouvement de l'exciton libre est traité comme un problème à 2 corps : l'électron et le trou dans la paire excitonique, qui sont liés par interaction coulombienne, comme le sont l'électron et le proton dans un atome d'hydrogène. En supposant que l'électron et le trou explorent un milieu diélectrique uniforme, de constante diélectrique relative ε_r, on a :

$$H_{e/h} = \frac{\overrightarrow{p_e^2}}{2m_e} + \frac{\overrightarrow{p_h^2}}{2m_h} - \frac{e^2}{4\Pi\epsilon_0\epsilon_r|\overrightarrow{r_e} - \overrightarrow{r_h}|} \tag{I.7}$$

où $\overrightarrow{r_e}$ et $\overrightarrow{r_h}$ sont les positions de l'électron et du trou respectivement ; et $\overrightarrow{p_e}$ et $\overrightarrow{p_h}$ les moments associés. L'interaction coulombienne affecte uniquement les coordonnées relatives de l'électron et du trou. Le mouvement de la paire est en réalité composé du mouvement de son centre de masse et du mouvement relatif d'une charge par rapport à l'autre.

Nous définissons ainsi les coordonnées suivantes :
$\overrightarrow{r} = \overrightarrow{r_e}$ - $\overrightarrow{r_h}$; $\overrightarrow{p} = \frac{\hbar}{i}\overrightarrow{\nabla}_{\overrightarrow{r}}$; $\overrightarrow{P} = \frac{\hbar}{i}\overrightarrow{\nabla}_{\overrightarrow{R}}$

$\overrightarrow{R}$ $(m_e^* + m_h^*) = m_e^* \overrightarrow{r_e} + m_h^* \overrightarrow{r_h} \Rightarrow \overrightarrow{K} = \frac{\hbar}{i}\overrightarrow{\nabla}_{\overrightarrow{R}}$
et la masse effective réduite $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$.

L'équation I.7 devient alors :

$$H_{e/h} = \frac{\overrightarrow{P_e^2}}{2(m_e^* + m_h^*)} + \frac{\overrightarrow{p^2}}{2\mu} - \frac{e^2}{4\Pi\epsilon_0\epsilon_r \overrightarrow{r}} = H_{CM} + H_{relat} \tag{I.8}$$

Pour le mouvement relatif, on retrouve bien le modèle hydrogénoïde, pour lequel les solutions stationnaires du hamiltonien sont les états ns, n = nombre quantique principal.

Considérons l'état fondamental 1s de la paire excitonique (n = 1). On trouve alors l'énergie de liaison et le rayon de Bohr du niveau fondamental de l'exciton 1s :

$$E_X^{1s} = \frac{\mu}{m_0\epsilon_r^2} R_H \tag{I.9}$$

et

$$a_X = \frac{m_0\epsilon_r}{\mu} a_H \tag{I.10}$$

où R_H est la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène (R_H = 13.6 eV) et a_H est son rayon de Bohr (5.29 x $10^{-11}m$).

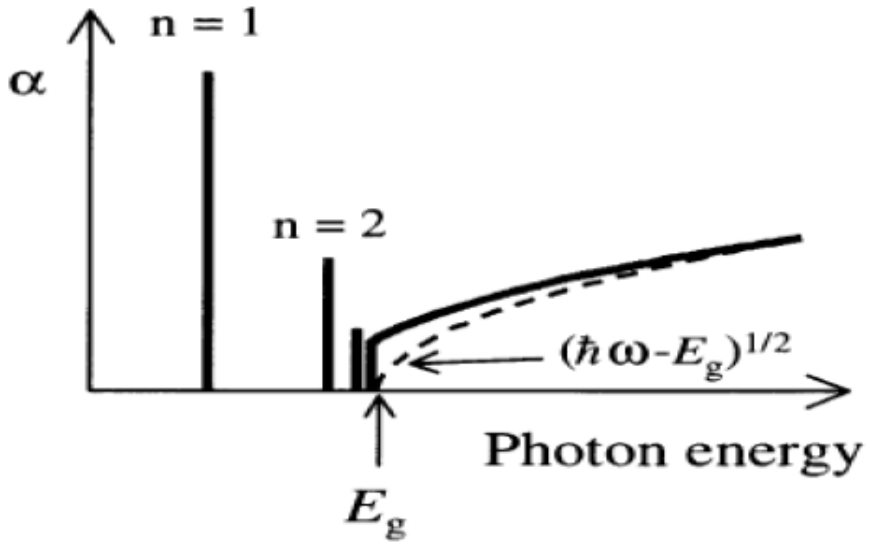


FIGURE I.40: Spectre d'absorption théorique d'un semiconducteur à gap direct en tenant compte des effets excitoniques. La ligne pointillée correspond à l'absorption sans tenir compte des effets excitoniques [19]

L'interaction coulombienne entre l'électron de la bande de conduction et le trou de la bande de valence est donc responsable de l'existence d'états ayant une énergie inférieure à E_g. Ainsi, le coefficient d'absorption d'un semiconducteur à gap direct se compose non seulement d'une partie proportionnelle à la densité d'états jointe (en $\sqrt{\hbar w - E_g}$), mais également de plusieurs transitions optiques situées à des énergies inférieures à E_g qui sont la signature des effets excitoniques (figure I.40).

Exemple de l'arséniure de gallium GaAs Considérons le cas de l'arséniure de gallium GaAs. Les masses effectives des électrons et des trous sont respectivement $m^*{}_e = 0.067m_0$ et $m^*{}_h = 0.2\mathrm{m}_0$, la constante diélectrique relative du GaAs est égale à 12.8. En faisant une simple application numérique avec les formules I.9 et I.10, on trouve : $\mathrm{a}_X^{1s} = 13$ nm et $\mathrm{E}_X^{1s} = 4$ meV.
GaAs présente une structure cubique avec un paramètre de maille a de 0.56 nm. Le rayon de Bohr de l'exciton dans GaAs (13 nm) est donc plus que 20 fois supérieur au paramètre de maille. Le volume occupé par la paire excitonique dans son état fondamental s'écrit $\frac{4/3\pi a_X^{1S^3}}{a^3}$. Ainsi la paire électron-trou dans GaAs couvre de l'ordre de 50 000 cellules unités, ce qui justifie l'approximation d'un milieu diélectrique uniforme. Par ailleurs, l'énergie de liaison est bien inférieure à l'énergie thermique $\mathrm{K}_B\mathrm{T}$ égale à 25 meV à 300 K. Ces excitons ne peuvent donc pas être stables à température ambiante. Il faut travailler à des températures cryogéniques pour observer les effets excitoniques dans GaAs. Ceci est illustré par les spectres d'absorption du GaAs à basse température sur la figure I.41. Ces spectres présentent des raies d'absorption, bien visibles à basse température, mais qui disparaissent à température ambiante. Ces raies sont une preuve directe des effets excitoniques présents aux basses températures.

Des semi-conducteurs comme GaN et ZnO possèdent des excitons avec des énergies de liaison suffisamment élevées par rapport à l'énergie thermique pour se manifester à température ambiante : $\mathrm{E}_X^{1s} = 25$ meV pour le nitrure de gallium GaN [133] et $\mathrm{E}_X^{1s} = 60$ meV pour l'oxyde de zinc ZnO [134].

4.2.2 Excitons de Frenkel

Les excitons de Frenkel, ou excitons liés, ont un rayon beaucoup plus petit, comparable à la distance interatomique (quelques Å). Leur extension spatiale correspond approximativement à une unité cellulaire (figure I.39b) et leur énergie de liaison est élevée, de l'ordre de l'eV. Ces excitons sont des états fortement liés et sont stables à température ambiante. Ce type d'excitons apparaît généralement dans les cristaux de faible constante diélectrique comme les matériaux organiques.

4.3 Propriétés optiques dans les pérovskites 3D

Pendant les premières années qui ont suivi l'engouement mondial sur les pérovskites 3D, les études fondamentales ont été relativement rares par rapport aux efforts inten-

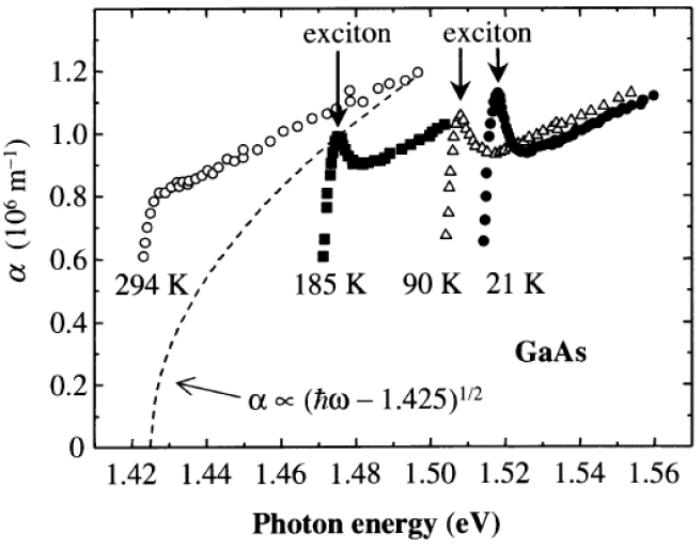


FIGURE I.41: Coefficient d'absorption expérimental du GaAs pour différentes températures entre 21 K et 294 K [19]. La ligne pointillée correspond au coefficient d'absorption calculé sans tenir compte des effets excitoniques.

sifs fournis pour améliorer les performances des dispositifs solaires. Mais elles se sont intensifiées étant donné qu'une meilleure compréhension des propriétés fondamentales (nature des porteurs de charge, couplage électron-phonon, nature des défauts ...) est nécessaire pour améliorer les dispositifs.

4.3.1 Impact de la morphologie sur les propriétés optiques

Les films minces majoritairement étudiés sont polycristallins, hétérogènes [37–39] : ils présentent des trous dans la couche, différentes tailles et formes de cristallites, des défauts au niveau des joints de grain. Plusieurs études semblent montrer que la position du gap et la durée de vie des porteurs sont étroitement corrélées à la structure granulaire du matériau [33, 40, 41], notamment à la taille des cristallites formant le film mince, comme le montre la figure I.42.

Le gap optique et la durée de vie des porteurs augmentent linéairement avec la taille des cristallites. Différentes longueurs de diffusion des porteurs de charge ont été reportées en fonction du degré de cristallinité de la pérovskite synthétisée [21,135]. Un effet de la microstructure sur les dynamiques de recombinaison au sein du matériau et ses propriétés excitoniques est mis en évidence par Stranks et ses co-auteurs [31] dès 2013.

Un rôle critique du substrat a été également révélé dans plusieurs études [21,135]. G. Grancini et al. [21] ont étudié la relation entre propriétés optiques et aspects morphologiques des films minces de MAPI et MAPICl, en fonction du processus de

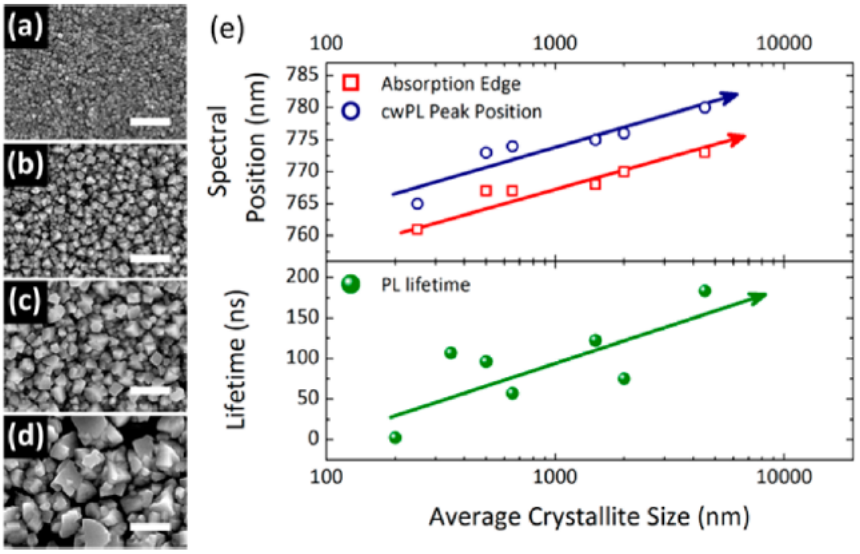


FIGURE I.42: (a, b, c, d) Images MEB des films de MAPI avec différentes tailles de cristallites ; (e) Positions des pics d'absorption et d'émission (en haut) et durée de vie des porteurs (en bas) en fonction de la taille des cristallites [20].

cristallisation. Selon la nature du substrat, plat ou mésoporeux, l'interaction entre les cations organiques et la cage inorganique change, affectant ainsi l'orientation du cation organique dans le réseau. Une analyse des spectres Raman de MAPI formé sur deux substrats différents a été effectuée. Cette analyse montre un arrangement ordonné du cation organique dans les cristallites de MAPI formés sur un substrat plat, dit en configuration « head-to-tail ». Au contraire, les cations montrent des orientations complètement aléatoires dans le cas du substrat mésoporeux. De plus, dans ce cas, la croissance des cristallites est contrainte, ce qui réduit la taille moyenne des grains. Ces changements morphologiques induisent différentes interactions qui ont des conséquences sur les propriétés optiques de MAPI. En particulier, le pic d'absorption et le pic d'émission se déplacent vers les plus basses énergies en passant du film de MAPI déposé sur substrat mésoporeux au film déposé sur substrat plat, comme le montre la figure I.43.

Par ailleurs, G. Grancini et al. ont étudié le rôle que joue le chlore dans l'organisation de la structure de la pérovskite. En effet, les films minces de MAPICl ont révélé des propriétés de transport et des longueurs de diffusion importantes [31, 136–138] et sont exploités en tant que couche absorbante dans les dispositifs photovoltaïques [31, 76, 78, 132]. Les auteurs ont montré des spectres Raman de MAPICl formé sur un substrat mésoporeux et trouvent une grande ressemblance avec ceux de MAPI formé sur un substrat plat : les deux composés présentent les mêmes pics Raman ayant relativement les mêmes niveaux d'intensité. Ceci montre que la présence des

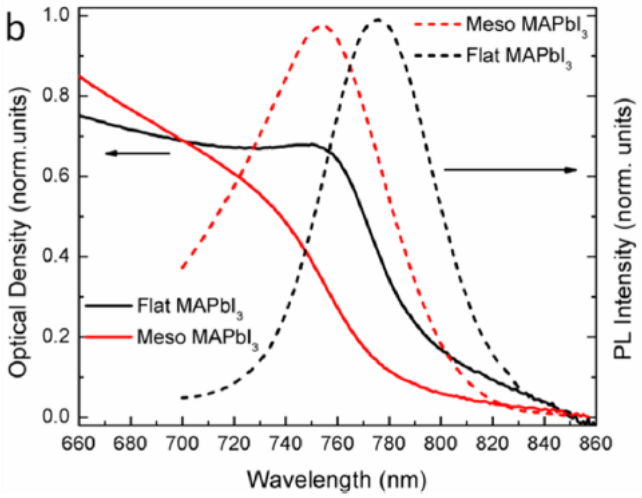


FIGURE I.43: Spectres d'absorption normalisés d'un film de MAPI déposé sur substrat mésoporeux (ligne rouge) et plat (ligne noire) ; spectres d'émission correspondants en pointillés [21].

ions chlorure Cl^- dans la solution de précurseurs n'affecte pas la nature chimique de la partie inorganique. Par contre, leur présence réduit le désordre morphologique dans la couche mince et impose un certain ordre au niveau de l'orientation du cation organique MA^+ par rapport à la cage inorganique. Aucune trace détectable des ions Cl^- n'est présente dans les mesures de diffraction X de la pérovskite, ce qui montre que les ions Cl^- guident la cristallisation du film mince mais sont libérés au fur et à mesure de la croissance des cristaux et disparaîssent totalement [21].
Ce rôle critique du substrat et de la présence des ions chlorure laissent entrevoir la possibilité d'une ingénierie des propriétés optiques par le contrôle de la cristallisation.

4.3.2 Les défauts

L'empilement cristallin conduit presque toujours à la formation de défauts de différents types, qui sont beaucoup étudiés du fait de leur impact sur les propriétés optiques et électroniques du matériau. Ces défauts peuvent être des défauts ponctuels, comme les lacunes, les atomes interstitiels (situés entre les atomes du réseau) ou des impuretés substitutionnelles schématiquement illustrés sur la figure I.44 ; ou des défauts linéaires comme les dislocations ou les joints de grains.

Les défauts ponctuels sont généralement répartis en deux groupes : les défauts neutres de type Schottky, comme les lacunes de PbI_2 et CH_3NH_3I, et les défauts de type Frenkel, comme les lacunes de Pb, I ou CH_3NH_3.

Par un calcul basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de la structure électronique de MAPI et des énergies de formation des défauts, J. Kim et al. [139]

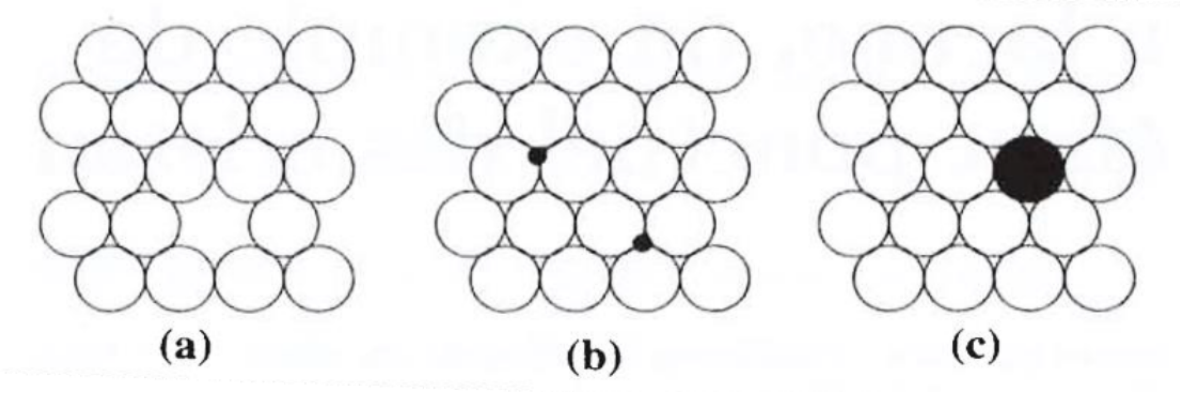


FIGURE I.44: Illustration de défauts ponctuels : (a) lacune, (b) atome en position interstitielle et (c) atome en position substitutionnelle [22].

ont montré que les défauts de Schottky n'engendrent pas la formation d'états de piégeage [140] dans la bande interdite. Ainsi, malgré la présence inévitable de ces défauts, ces derniers affectent peu les propriétés de transport, les longueurs de diffusion et la durée de vie des porteurs des pérovskites hybrides 3D.

D'autre part, les défauts de type Frenkel peuvent former des états peu profonds qui agissent comme des dopants naturels du matériau [139]. Les lacunes de Pb (accepteurs d'électrons dominants) et les interstitiels MA (donneurs d'électrons dominants) possèdent des énergies de formation comparables. Ainsi, MAPI présente la possibilité d'un dopage de type p ou n selon les conditions de croissance. Le processus de synthèse de la pérovskite peut favoriser la présence d'un défaut par rapport à un autre conduisant ainsi à un dopage n ou p [13, 35, 141].

4.3.3 Absorption en fonction de la température

La première étude en spectroscopie d'absorption basse température sur MAPI est réalisée par Ishihara en 1994 et met en évidence la présence, à basse température dans la phase orthorhombique, d'un pic d'absorption caractéristique de la résonance excitonique, qui n'est pas discernable dans la phase tétragonale [142]. La transition de phase orthorhombique-tétragonale, qui a lieu à environ 160 K, induit un décalage du gap optique vers les basses énergies lors de la montée en température. Au-delà de la transition de phase, le bord d'absorption se décale vers les grandes énergies lorsque la température augmente.

D'innocenzo et al. ont étudié plus en détails l'évolution des spectres d'absorption de MAPI en fonction de la température. La figure I.45 montre des spectres d'absorbance d'un film mince de MAPI déposé par spin-coating sur du verre en fonction de la température entre 4 K et 290 K [23]. A température ambiante, le spectre se compose d'un front d'absorption marqué par un léger pic vers 765 nm, qui présente

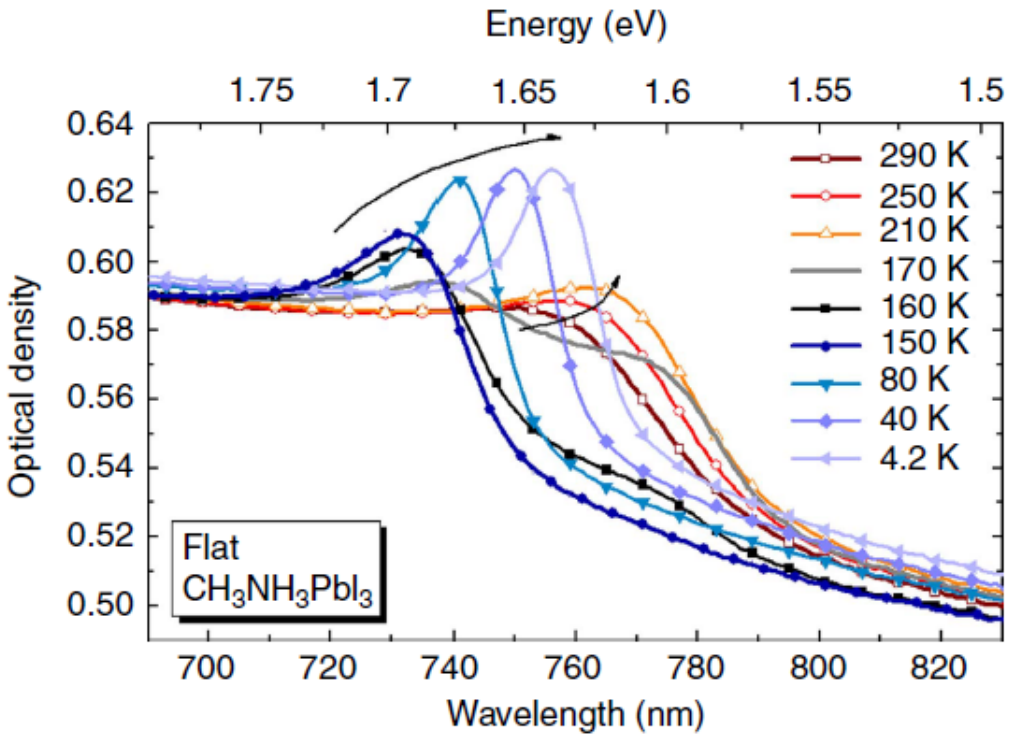


FIGURE I.45: Spectres d'absorbance en fonction de la température allant de 4 K à 290 K pour un film mince de MAPI, de 350 nm d'épaisseur, déposé par spin-coating sur un subtrat de verre [23]

un décalage vers le rouge en diminuant la température. A 170 K apparaît un autre pic vers 740 nm dont l'intensité prédomine par rapport au premier pic et augmente quand la température baisse. L'apparition de ce pic est liée au phénomène de transition de phase tétragonale-orthorhombique dans MAPI qui a lieu à approximativement 160 K. Entre 150 K et 170 K, les deux phases coexistent. En dehors de la transition de phase, le pic d'absorption se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde quand la température baisse. Cette tendance indique une réduction de la valeur du gap lors de la contraction du réseau [87,105]. Ce comportement est inhabituel et est contraire à la tendance observée dans des semiconducteurs inorganiques, comme GaAs et Si [143,144].
On remarque qu'à plus basse température, le bord d'absorption devient plus raide et le pic de la résonance excitonique s'affine et devient plus prononcé [23,24].

4.3.4 Émission en fonction de la température

Les mesures de spectroscopie de luminescence sur MAPI étaient relativement rares au moment où cette thèse a commencé.

G. Xing et al. ont observé que l'émission à basse température des couches minces de MAPI présente de multiples bandes qu'ils ont attribuées à l'émission d'excitons libres et d'excitons liés [33].

En 2014, C. Wehrenfennig et al. ont conduit une étude complète sur les propriétés optiques à basse température de couches minces de $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, qui suggère l'existence d'inclusions tétragonales dans la phase orthorhombique à basse température. La figure I.46 présente une série de spectres d'émission, en fonction de la température, effectuée sur une couche mince de 330 nm d'épaisseur. Les spectres sont reportés pour deux fluences d'excitation différentes : 5 μJ.cm^{-2} et 50 nJ.cm^{-2} respectivement. A température ambiante, le spectre de photoluminescence présente une bande d'émission large, ayant une largeur à mi-hauteur d'une centaine de meV [24, 145, 146]. Entre 297 K et 140 K, la largeur diminue avec la température, du fait de la diminution de la population de phonons [24] et on note que les spectres varient peu avec la fluence.

En-dessous de la transition de phase, qui est identifiée à 140 K, et en régime de haute fluence, la raie d'émission conserve pratiquement la même position en énergie que celle de la phase tétragonale. Pourtant, la valeur de l'énergie du gap observée sur les spectres d'absorption, s'est décalée d'environ 100 meV vers les grandes énergies. En diminuant davantage la température, une seconde composante apparaît sur le spectre de PL à plus haute énergie. Sur la base de la continuité de l'émission à la transition de phase, C. Wehrenfennig et ses co-auteurs, supposent que la transition est incomplète et que des inclusions de la phase tétragonale restent présentes à basse température au sein de la phase orthorhombique majoritaire. A basse température, les charges connaîtraient un transfert efficace vers ces inclusions, qui présentent un gap plus faible.
A forte fluence, on constate que les spectres de luminescence se décalent vers les grandes énergies. Ce comportement pourrait s'expliquer par la saturation des inclusions. Cette hypothèse est aussi appuyée par des mesures de PL résolue en temps et d'excitation de la photoluminescence (PLE).

La figure I.47 montre des spectres de PLE effectués à 40 K et 160 K et les spectres de PL correspondant que nous avons précédemment discutés. Dans le cas des spectres effectués à 40 K par exemple, bien que la raie d'émission dominante soit centrée vers 1.6 eV, correspondant à la phase tétragonale, l'excitation semble correspondre essentiellement au gap correspondant à la phase orthorhombique vers 1.7 eV.

En 2015, la présence d'inclusions tétragonales en dessous de la transition de phase a été également mise en évidence par Kong et al. [146] par des mesures de diffraction X révélant la coexistence des deux phases entre 130 et 150 K.

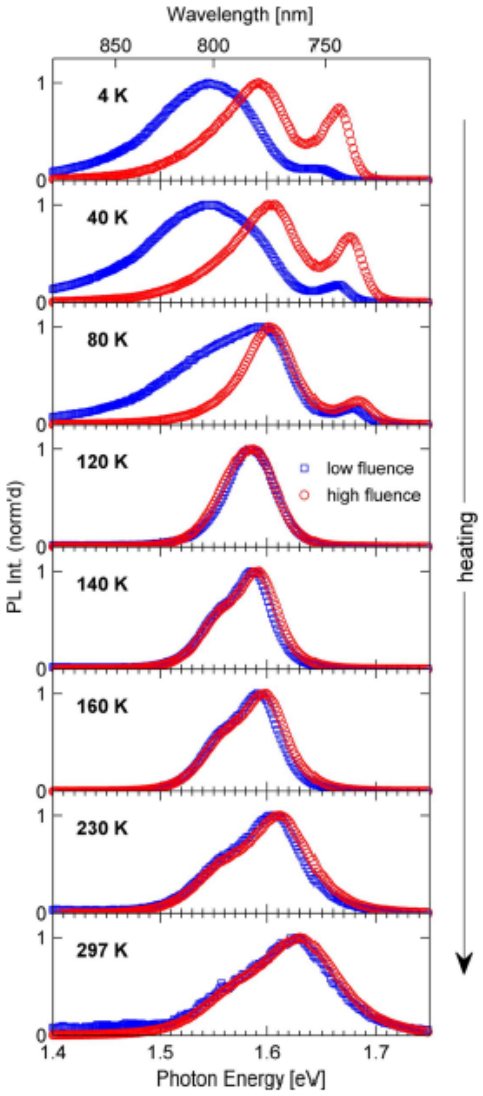


FIGURE I.46: Spectres d'émission d'un film mince de $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, de 330 nm d'épaisseur, en fonction de la température, entre 4 K et 297 K, avec des fluences d'excitation de 5 μJ.cm^{-2} (en rouge) et 50 nJ.cm^{-2} (en bleu) [24].

4.3.5 Energie de liaison des excitons

La connaissance de l'énergie de liaison des excitons dans les pérovskites est importante, que ce soit pour l'interprétation des données de spectroscopie optique ou pour l'optimisation des dispositifs à base de pérovskites hybrides, en particulier les cellules solaires. La question de la nature de l'espèce photoexcitée, excitons ou charges libres, a été très débattue.

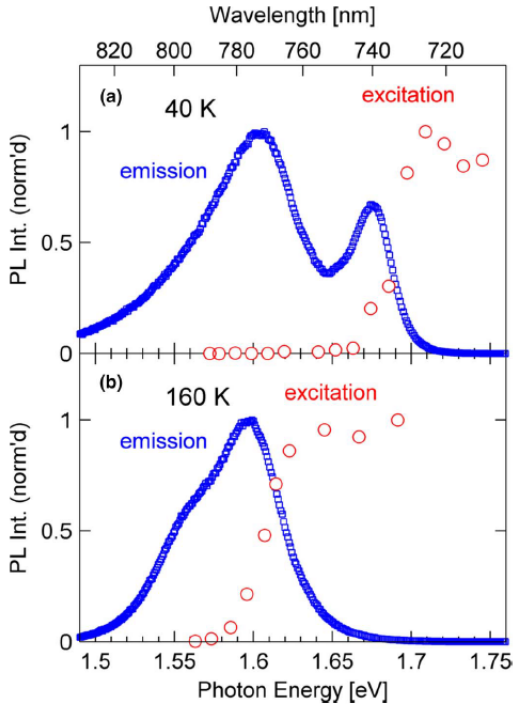


FIGURE I.47: Spectres d'excitation de photoluminescence normalisés (cercles rouges) (a) à 40 K et (b) à 160 K. Spectres de PL normalisés montrés dans la figure I.46 (cercles bleus) [24].

Les valeurs reportées dans la littérature pour l'énergie de liaison excitonique (table I.4) dans les pérovskites hybrides s'étendent sur une large gamme allant de 2 jusqu'à 55 meV [23, 105, 111–113, 142, 145, 147–150]. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles trouvées généralement pour les matériaux organiques [151].
Les premières estimations de l'énergie de liaison excitonique des pérovskites hybrides datent des années 90, avec trois études expérimentales effectuées sur MAPI dans sa phase orthorhombique. Ces études sont basées sur des calculs [112], des mesures de magnéto-absorption [113] à basse température (4 K) et des mesures d'absorption optique [142] qui donnent des valeurs élevées à cette énergie : 30, 37 et 45 meV respectivement. En 2003, par investigation de spectres d'absorption et de magnéto-absorption, K. Tanaka et al [111] reportent des valeurs de l'énergie de liaison, dans le cas de MAPI et MAPbBr, du même ordre de grandeur que les estimations précédentes. E. Menéndez et al. [148], par un calcul DFT effectué pour MAPI dans sa phase orthorhombique, ont estimé à 48 meV l'énergie de liaison, confirmant ainsi les valeurs expérimentales.

TABLE I.4: Valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton dans MAPI trouvées dans la littérature.

Pérovskite	Energie de liaison	Méthode
MAPI	30 meV	Calcul [112]
	37 meV	Magnéto-Absorption (4 K) [113]
	45 meV	Absorption [142]
	50 meV	Absorption et magnéto-absorption [111]
	48 meV (basse T)	Calcul [148]
	5 meV à basse T et 15 meV à T ambiante	Absorption [105]
	2 meV à T ambiante	Ellipsométrie, transmittance [149]
	30 meV à 13 K et 6 meV à 300 K	Absorption en fonction de T [145]
	16 meV à basse T, quelques meV à T ambiante	Magnéto-absorption [152]
	19 meV	PL en fonction de T [147]

En 2014, en fittant à l'aide de leur modèle deux spectres d'absorption, rapportés en 1994 par T. Ishihara et al. [142] à T = 212 K et T = 159 K, J. Even et ses co-auteurs [105] ont estimé une énergie de liaison excitonique de 5 meV pour MAPI dans sa phase tétragonale. Cette valeur est très faible par rapport aux énergies de liaison (37-50 meV) précédemment estimées à partir des mesures de spectroscopie de magnéto-absorption à des températures cryogéniques. J. Even et al [105] expliquent cette valeur très faible par un écrantage des effets excitoniques par les mouvements de rotation rapides de l'axe C-N du cation organique à température ambiante. De fait, une augmentation de la partie basse fréquence de la constante diélectrique est observée à la transition de phase, associée à la libération des mouvements du cation. Dans la phase orthorhombique, les mouvements de rotation du cation sont figés. La constante diélectrique est plus faible et l'énergie de liaison est estimée à 15 meV. D'après J. Even et al., les valeurs trop importantes de l'énergie de liaison précédemment estimées par les mesures de magnéto-absorption proviendraient d'une mauvaise estimation de la constante diélectrique effective [105].

Des mesures d'ellipsométrie, de transmittance et de réflexion ont été faites sur une cellule solaire contenant une couche mince de MAPI. A partir de ces mesures, Lin et al. [149] ont calculé les valeurs des constantes optiques n et k, pour ensuite déduire la fonction diélectrique du matériau. Ils trouvent une valeur de 70 pour la partie réelle de la fonction diélectrique statique. A partir de cette estimation, l'énergie de liaison de l'exciton qu'ils déduisent est de l'ordre de 2 meV dans la phase tétragonale. Cette valeur, qui rejoint l'estimation de J. Even et ses co-auteurs, suggère un régime non-excitonique gouvernant le mécanisme de fonctionnement d'une cellule solaire à température ambiante.

L'hypothèse d'une valeur de l'énergie de liaison de l'exciton faible dans la phase tétragonale est reprise par Y. Yamada et al. [145] qui sur la base de l'analyse de spectres d'absorption en fonction de la température, donne une valeur de 30 meV à 13 K et 6 meV à 300 K à l'énergie de liaison de l'exciton.
Une mesure plus directe de l'énergie de liaison de l'exciton a été rapportée en 2015 par Nicholas et ses co-auteurs [152] dans une étude décisive dans le débat sur la nature des porteurs de charges dans les pérovskites hybrides 3D. Cette estimation est basée sur des mesures directes de magnéto-absorption à très grand champ magnétique. Les mesures montrent les pics d'absorption des excitons 1s et 2s et permettent une observation directe des transitions optiques entre niveaux de Landau, à plus haute énergie.
En utilisant le modèle de l'exciton de Wannier-Mott pour interpréter leurs données, les auteurs ont abouti à une valeur de l'énergie de liaison de l'ordre de 16 meV à basse température, et de seulement quelque meV à température ambiante, nettement plus faible que les valeurs précédemment admises [23, 45, 111–113, 142, 145, 147, 148, 150].

4.3.6 Bilan

Dans cette partie, nous avons observé que les couches minces de perovskites hybrides présentent une grande diversité de morphologie, ce qui influence les propriétés optiques et électroniques. Les spectres d'émission basse température rapportés dans la littérature présentent des bandes larges, pratiquement indépendante de la température. On peut supposer que cette luminescence provient d'une grande densité de défauts et de la présence d'inclusions de la phase tétragonale à basse température, due probablement à une transition incomplète.
D'autre part, les effets excitoniques ne sont pas complètement établis dans les pérovskites. Les valeurs obtenues par différentes méthodes expérimentales et théoriques restent assez dispersées. Cependant, les résultats les plus récents semblent cohérents avec un régime de charges libres à température ambiante alors que des excitons sont dominants dans la phase orthorhombique à basse température, avec un impact important de la transition de phase tétragonale-orthorhombique sur les propriétés excitoniques.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit d'abord le contexte particulièrement dynamique des recherches sur les pérovskites hybrides lié à leur application dans le photovoltaïque. Dans une deuxième partie, nous avons exposé les différentes méthodes de synthèse de ces matériaux sous forme de couches minces et de monocristaux. Dans une troisième partie, nous avons successivement exposé les propriétés structurales, électroniques et de transport des pérovskites hybrides. Enfin, nous nous sommes attardés sur les propriétés optiques et excitoniques fondamentales du matériau.
Nous soulignons que les propriétés photophysiques à la base des performances impressionnantes des dispositifs restent encore largement à explorer. La qualité des couches minces polycristallines freine la progression des performances des dispositifs et des connaissances sur les propriétés du matériau. Les nouvelles méthodes de synthèse de monocristaux de pérovskites de grande qualité offrent l'opportunité d'étudier les propriétés intrinsèques du matériau.
Le chapitre III est dédié à l'étude des propriétés excitoniques de ces monocristaux à basse température et à l'impact de la transition de phase orthorhombique-tétragonale sur ces propriétés. Le chapitre IV traite de l'effet de la réabsorption sur l'émission des pérovskites hybrides. Dans le chapitre II, nous exposons les différentes techniques expérimentales utilisées pour obtenir les résultats présentés dans les chapitres III et IV.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation optiques et structurales

Les méthodes de synthèse chimique développées au LAC pour la réalisation de couches minces et monocristaux de pérovskites hybrides sont exposées dans une première partie. Dans une deuxième partie, nous présentons les techniques de caractérisation structurale et optique utilisées.

1 Synthèse chimique

Le protocole de synthèse comporte trois étapes essentielles : la préparation des sels d'halogénures d'ammonium, la mise en solution des précurseurs et l'étape finale de cristallisation de la pérovskite sous différentes formes : films minces, monocristaux.

Les échantillons étudiés tout au long de cette thèse ont été préparés par Gaëlle Trippé-Allard, ingénieure chimiste au LAC et Ferdinand Lédée, doctorant au LAC, en collaboration avec Pierre Audebert du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculares (PPSM) de l'ENS de Cachan.

1.1 La préparation des sels d'halogénures d'ammonium

Dans un premier temps, les sels d'halogénures d'ammonium sont préparés à partir des amines commerciales correspondantes R-NH_2 qui réagissent avec un acide fort HX, selon la réaction suivante :

$$R - NH_2 + HX \rightarrow R - NH_3X \tag{II.1}$$

C'est une réaction de protonation de l'amine avec un rendement proche de 100% . Les acides utilisés sont des acides forts en solution aqueuse avec un pourcentage de 57% pour HI, 48% pour HBr et 37% pour HCl.

1.1.1 Synthèse des sels d'ammonium 3D

Le sel organique de la pérovskite MAPI, est l'iodure de méthylammonium CH_3NH_3I (MAI) qui résulte de la réaction de 20 mL (40 mmol) de méthylamine CH_3NH_2 achetée chez Sigma Aldrich avec 10.5 mL (80 mmol) de solution aqueuse de l'acide iodohydrique HI dans un ballon de 250 mL maintenu à 0 °C pendant deux heures.

$$CH_3NH_2 + HI \rightarrow CH_3NH_3I \tag{II.2}$$

Le produit est obtenu par évaporation du milieu réactionnel à 60 °C durant 1 heure à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les cristaux blancs de MAI sont rincés plusieurs fois avec de l'éther diéthylique pour éliminer l'excès d'iode et de HI. Les cristaux sont ensuite recristallisés dans l'éthanol. Après filtration, le MAI est séché sous vide pendant plusieurs heures à une température de 60 °C.

La synthèse du bromure de méthylammonium CH_3NH_3Br (MABr) suit exactement les mêmes étapes en partant de la réaction de 4.6 mL (40 mmol) d'acide bromhydrique HBr avec 10 mL (20 mmol) de méthylamine CH_3NH_2 à 0 °C.

Etant donné l'influence cruciale des conditions de conservation des sels d'ammonium sur la qualité de la pérovskite synthétisée ultérieurement, les sels obtenus sont stockés dans un dessiccateur à l'abri de la lumière et de l'humidité directement après séchage.

1.2 Mise en solution des précurseurs de la pérovskite

Le sel d'ammonium préalablement préparé et le sel de Pb sont mis en solution selon des rapports stoechiométriques (1 :1).

Pour la pérovskite MAPI, nous utilisons le γ-butyrolactone (GBL) comme solvant. La solubilisation de l'iodure de plomb est souvent plus difficile que celle des autres sels de plomb. De ce fait, la solution est agitée à 60 °C pendant 5 heures pour obtenir un mélange homogène. Une solution de concentration massique de 40 % est essentiellement utilisée dans les cellules solaires.
Pour préparer une solution de MAPI, 596 mg (5 mmol) du sel d'ammonium CH_3NH_3I sont mélangés avec 1.729 g (5 mmol) du sel inorganique commercial PbI_2 dans 5 mL du solvant.

Pour les pérovskites à base de brome (MAPbBr) et de Chlore (MAPICl), le solvant approprié est généralement le N,N-diméthylformamide, couramment DMF. Des solutions de concentration massique variant entre 20 % et 40 % sont généralement utilisées.
Pour la pérovskite MAPbBr, 84 mg (0.75 mmol) de CH_3NH_3Br et 275 mg (0.75

mmol) de $PbBr_2$ sont dissous dans 1 mL du solvant.

Les sels inorganiques PbX_2 (X = I, Cl, Br) sont disponibles commercialement avec une pureté de 99.999 % .

1.3 Le dépôt et la mise en forme des pérovskites

La synthèse de cristaux moléculaires de pérovskites hybrides se fait par dépôt des solutions de précurseurs préalablement préparées. Le solvant s'évapore et le cristal s'auto-assemble après recuit. Les propriétés du matériau dépendent alors de cette étape cruciale.

Pour les pérovskites 3D, la réaction de formation du cristal moléculaire est la suivante :

$$R - NH_3X + MX_2 \rightarrow R - NH_3MX_3 \tag{II.3}$$

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié les pérovskites 3D sous forme de couches minces et de monocristaux.

1.3.1 Synthèse de couches minces au LAC

FIGURE II.1: Solution des précurseurs de MAPI

Quelques μL de la solution contenant les précurseurs de la pérovskite sont déposés sur un substrat placé sur la plateforme de la tournette, où ils sont dispersés grâce à la force centrifuge. L'évaporation rapide du solvant provoque l'auto-assemblage de la pérovskite hybride.
Ainsi, la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ se forme en déposant quelques gouttes de la solution contenant les précurseurs (figure II.1) sur un substrat de quartz avec une vitesse de rotation de 2000 rpm pendant 15 s. Le film mince obtenu subit un recuit de 20

minutes à une température de 100 °C.

Bien qu'elle soit relativement simple, cette technique de dépôt nécessite une optimisation de différents paramètres. Les paramètres de la tournette (vitesse, temps et accélération de rotation), l'état de surface du substrat et le post-traitement du dépôt par recuit sont des facteurs critiques dans le protocole.

Le processus de dépôt en deux étapes séquentielles a été également utilisé pour obtenir des couches minces de pérovskites MAPbBr plus homogènes. 100 μL d'une solution de $PbBr_2$ préalablement préparée sont déposés sur une lame de quartz chauffée à 70 °C. Cette lame est mise en mouvement à une vitesse de rotation de 6500 rpm pendant 30 s. Le film ainsi déposé subit un recuit à 70 °C pendant 5 minutes. L'étape suivante consiste à tremper la couche mince de $PbBr_2$ verticalement dans un bécher contenant une solution de MABr pendant 20 s. Ensuite, le film est rincé avec du propanol (solvant) déposé à la tournette à 6500 rpm pendant 30s. Enfin, le film obtenu est placé sur une plaque chauffante à 100 °C pendant 45 minutes.

Traitement du substrat Le substrat, que ce soit le quartz, le verre ou la silice, subit un traitement qui précède la phase du dépôt, pour que la solution de pérovskite puisse mouiller la surface et se répartir de la manière la plus homogène possible. Les substrats sont nettoyés par une succession de solvants dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes chacun : tout d'abord avec de l'acétone, puis l'éthanol et en dernier l'isopropanol. Ils sont ensuite plongés dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH (10% dans l'éthanol), puis nettoyés à l'eau distillée et séchés à l'air comprimé. Cette dernière étape de pré-traitement avec du KOH permet d'obtenir des pics d'absorption plus prononcés et une meilleure homogénéité des films.

Nous utilisons le plus souvent des lames de quartz (de la marque Neyco) comme substrats car elles sont optiquement inertes dans les gammes de longueurs d'onde qui nous intéressent.

Le contrôle de l'épaisseur de la couche L'épaisseur de la couche mince de pérovskite obtenue peut être contrôlée soit par la vitesse de rotation, l'accélération et le temps de rotation de la tournette ; soit par la concentration de la solution de précurseurs déposée. Une étude détaillée de ces différents paramètres a été faite dans l'équipe dans le but d'obtenir des films à l'épaisseur souhaitée. A titre d'exemple, pour obtenir une couche épaisse de MAPI, de l'ordre de 300 nm d'épaisseur, quelques μL d'une solution initiale de concentration massique 40 % sont déposés sur un substrat de quartz, à une vitesse de 2000 rpm pendant 15 s.

Post-traitement : recuit Le post-traitement du film obtenu par un recuit à des températures et durées bien déterminées s'avère être une étape cruciale pour une bonne cris-

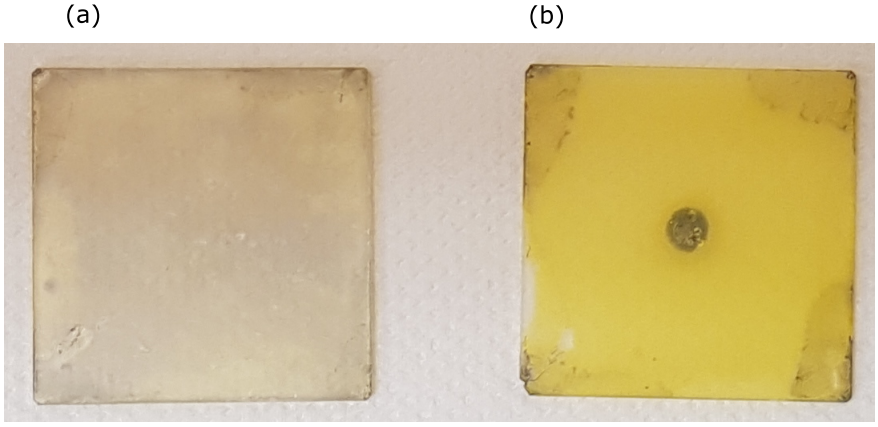


FIGURE II.2: Photos montrant (a) un film mince de MAPI fraîchement déposé et (b) le même film dégradé suite à un recuit excessif

tallisation de la pérovskite. Suite au dépôt à la tournette, les échantillons sont placés sur une plaque chauffante pour assurer l'évaporation de la totalité du solvant et favoriser la cristallisation du film.
Les pérovskites sont sensibles à la chaleur [153] et une température trop élevée peut induire la dégradation du cristal moléculaire en PbI_2. Par conséquent, les paramètres du recuit doivent être soigneusement choisis, de sorte à complètement évaporer le reste du solvant et favoriser la recristallisation sans provoquer la dégradation de la pérovskite.
Les pérovskites 3D sont généralement capables de supporter des températures qui vont jusqu'à 120 °C en préservant leur structure cristalline. La dégradation de la pérovskite MAPI en PbI_2 est détectable à l'oeil nu. Les couches de MAPI fraîchement déposées sont de couleur noire. Suite à un recuit avec des températures trop élevées, les films deviennent graduellement jaunes, comme le montrent les photos de la figure II.2.

1.3.2 La synthèse des cristaux

La cristallisation est un procédé généralement sensible à l'environnement expérimental et dépendant de différents paramètres comme la température, l'humidité, la pression, la vitesse d'évaporation du solvant. Ces paramètres doivent être optimisés pour chaque pérovskite.

Nous allons dans ce paragraphe présenter les méthodes de synthèse de cristaux de pérovskites utilisées au sein du LAC.

Évaporation Lente Le principe de cette méthode de cristallisation est de laisser s'évaporer le solvant très lentement. On place donc une solution saturée en ammonium et

en sel de plomb dans un flacon fermé par un opercule percé d'un très petit trou, comme le montre la figure II.3a. L'obtention des cristaux peut prendre plusieurs semaines ou mois.

Des cristaux de pérovskites 2D $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ (PEPI), $C_6H_5CH_2NH_3)_2PbI_4$ (PMPI) et de $(FC_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ (4FPEPI) ont été obtenus par cette méthode à partir de solutions saturées de précurseurs de ces pérovskites.
Le choix du solvant est une condition cruciale pour l'obtention des cristaux par évaporation lente. Certains solvants, ayant un faible point d'ébullition comme l'acétone (52 °C), n'ont pas abouti à une cristallisation d'une solution de PEPI. L'acétone a été donc substitué avec succès par de l'acétonitrile, dont le point d'ébullition est à 82 °C.

Par ailleurs, dans le but de mieux contrôler les conditions de cristallisation, un mélange de deux solvants ayant des points d'ébullition différents a été préparé : l'acétone et le nitrométhane, possédant des points d'ébullition à 52 °C et 101 °C respectivement. Une solution de 55 mL d'acétone et 45 mL de nitrométhane, saturée en PEPI, a été placée dans un flacon fermé percé d'un trou permettant l'évaporation lente du solvant de l'acétone. Au bout de 9 mois d'évaporation, des cristaux centimétriques de PEPI, comme celui de la figure II.3b de dimensions 8 mm x 4 mm x 15 mm, ont été obtenus.

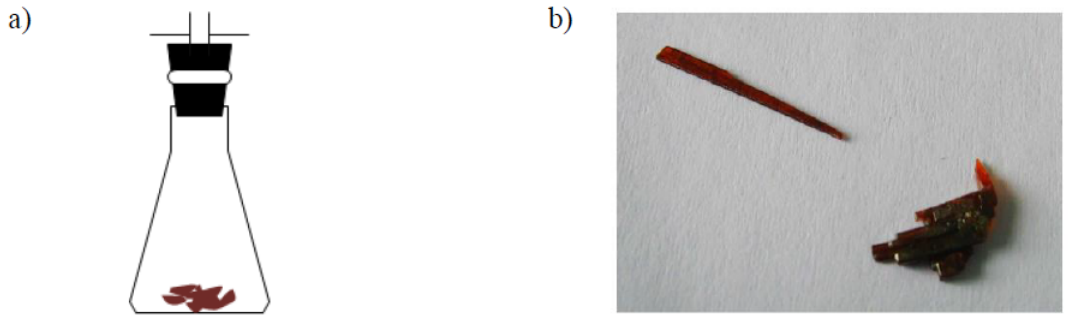


FIGURE II.3: (a) Montage expérimental de l'évaporation lente, (b) cristaux de PEPI obtenus par évaporation lente à partir d'un mélange de deux solvants acétone/nitrométhane

Cristallisation par anti-solvant Une autre méthode de cristallisation basée sur l'échange lent entre deux solvants volatiles dans un système fermé permet d'obtenir des cristaux de pérovskite. Deux solvants A et B sont choisis avec précaution, de sorte que la pérovskite soit soluble dans le solvant A, mais pas dans le solvant B. Le solvant B est donc nommé anti-solvant. Les deux béchers contenant A et B sont mis l'un à

l'intérieur de l'autre, un parafilm assurant la fermeture du système. L'anti-solvant B diffuse dans le solvant A. La solubilité du système diminue et la pérovskite commence à se former progressivement. La figure II.4 montre un cristal d'une pérovskite 2D (PMPI), de dimensions 0.7 mm x 0.5 mm x 0.3 mm, obtenu par cette méthode au bout d'un mois. L'acétone était utilisé comme solvant et l'éther diéthylique comme anti-solvant.

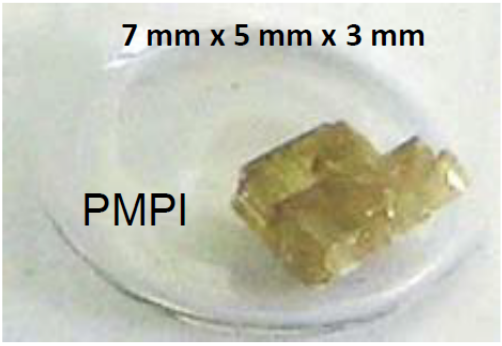


FIGURE II.4: Cristal de PMPI synthétisé par échange lent de solvant

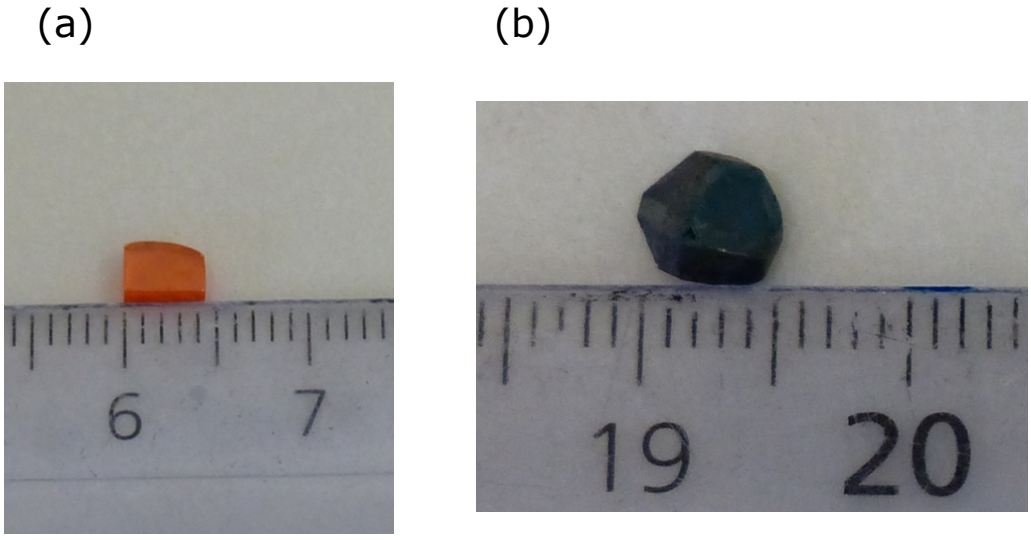


FIGURE II.5: Photos de cristaux synthétisés au LAC (a) de MAPbBr de dimensions 4 mm x 2 mm x 3 mm et (b) de MAPI de dimensions 3 mm x 5 mm x 8 mm

Cristallisation en solution par solubilité inverse La méthode de cristallisation par température inverse (ITC) a été utilisée [25, 154, 155] pour synthétiser des monocristaux de MAPI et de MAPbBr. Pour les monocristaux de MAPI, la procédure consiste à dissoudre 5 mmol (0.78 g) d'iodure de méthylammonium MAI et 5 mmol (2.3 g)

d'iodure de plomb PbI_2 dans 5 mL de GBL à 60 °C. 2 mL de cette solution jaunâtre sont placés dans un récipient fermé et chauffés à 120 °C pendant une à quatre heures, selon la taille des cristaux souhaitée. La solution peut être chauffée sur une plaque chauffante ou dans un bain d'huile.

La synthèse des monocristaux de MAPbBr, quant à elle, nécessite la préparation d'une solution de 4 mmol (448 mg) de MABr et 4 mmol (1.47 g) de PbB_2 avec 4 mL de DMF comme solvant dans un récipient fermé. Ce récipient est ensuite placé sur une plaque chauffante maintenue à une température de 90 °C. Les monocristaux de MAPbBr apparaissent au fond du récipient au bout de quelques heures. Ils sont récupérés, séchés et lavés avec du diéthyl ether plusieurs fois.

Grâce à cette méthode, des cristaux millimétriques de pérovskites tridimensionnelles, illustrés par la figure II.5, ont été obtenus au bout de quelques heures. Cette méthode donne des cristaux de bonne qualité rapidement par rapport à d'autres méthodes précédemment utilisées, comme l'évaporation lente.

2 Techniques de caractérisation

Dans cette deuxième section du chapitre, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation structurale et optique employées au cours de cette thèse.

2.1 Caractérisation structurale

2.1.1 Diffraction X

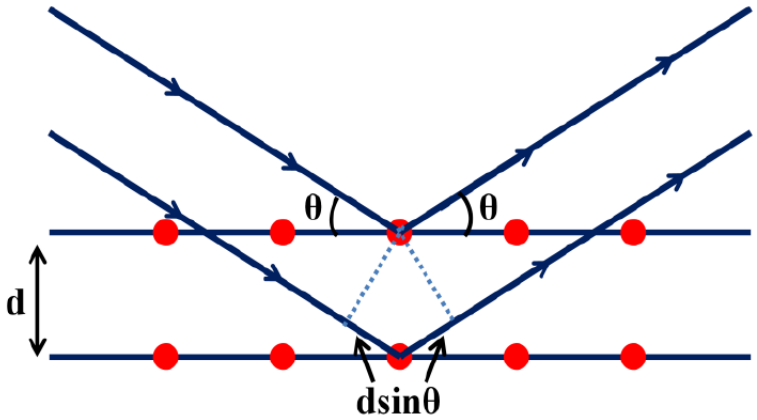


FIGURE II.6: Principe de la diffraction X

La diffraction X (XRD pour X-Ray Diffraction en anglais) est une technique d'analyse non-destructive permettant d'étudier la structure cristallographique du matériau : son degré de cristallinité, les orientations des grains, les paramètres de maille.

Le matériau est considéré comme étant constitué de plusieurs plans d'atomes, chacun agissant comme un miroir semi-transparent. Un faisceau monochromatique de rayons X envoyé sur le cristal, suivant un angle θ par rapport à sa surface, sera diffusé dans toutes les directions par les atomes du cristal.
La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, ces rayons diffusés vont interférer alternativement constructivement et destructivement.

La condition d'interférence constructive se déduit facilement de la géométrie de la diffusion des rayons X par la matière, comme le montre la figure II.6. On observe des pics de diffraction dans certaines directions lorsque la différence de marche entre deux rayons lumineux vaut un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg qui s'écrit :

$$2dsin\theta = p\lambda \tag{II.4}$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, p l'ordre de diffraction et d la distance interatomique.

Par la mesure des angles θ et des ordres de diffraction p, connaissant λ, on peut déduire les distances interatomiques d dans plusieurs directions de l'espace.

Des diagrammes de diffraction X sur des couches minces et des poudres de pérovskite ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration au laboratoire GEMaC à l'Université de Versailles-Saint-Quentin. Par ailleurs, d'autres caractérisations par diffraction X plus approfondies ont été faites, notamment sur les monocristaux, au laboratoire de Physique du Solide (LPS) à Orsay en collaboration avec Antonio Tejeda et Vincent Jacques. Cette collaboration s'est développée dans l'optique de mener des études structurales approfondies sur la ligne CASSIOPEE du Synchrotron Soleil.

Les diffractogrammes des monocristaux ont été réalisés sur des monocristaux de MAPI de taille 1 x 1 x 1mm, à 300 K et à 74 K, à l'aide d'une source de rayons X Rigaku RU-300B couplée à un diffractomètre à 4 cercles, permettant d'accéder à l'ensemble du réseau réciproque. Un monochromateur a été utilisé pour sélectionner l'émission K_α de l'anti-cathode en cuivre Cu, ayant une longueur d'onde λ de 1.54 Å, et générer ainsi un faisceau de taille 0.8 mm focalisé sur l'échantillon. Ce dernier est placé dans un cryostat CryoVac LN2 à circuit ouvert. Ainsi, des spectres θ-2θ ont été mesurés dans une géométrie spéculaire, confirmant l'orientation [100] de la

surface de l'échantillon.

2.1.2 Profilométrie

La profilométrie est une technique qui permet de mesurer les épaisseurs des couches minces. Une pointe en contact avec la surface sert à sonder l'épaisseur du film. Un capteur solidaire de la pointe permet de mesurer la position verticale Z lorsqu'on la déplace horizontalement (axe X) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil géométrique Z=f(X) de la surface.

Cet appareil est capable de mesurer des petites épaisseurs de quelques nanomètres pour une surface lisse. La rugosité des films minces de pérovskite dépend de l'épaisseur et est généralement supérieure à la dizaine de nanomètres.

2.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution (quelques nanomètres) de la surface d'un échantillon.

Les images MEB présentées au cours de ce manuscrit ont été réalisées avec un appareil commercial JEOL JSM-7001F, dans le cadre d'une collaboration au laboratoire GEMaC. Ce MEB est équipé d'un canon à électrons à émission de champ. Ce type de canon repose sur l'utilisation d'une cathode métallique en forme de pointe très fine, et l'application d'une tension élevée, de l'ordre de plusieurs milliers de volts, entre la pointe et l'anode. Un champ électrique très intense est ainsi produit à l'extrémité de la pointe et les électrons sont extraits par effet tunnel. Le faisceau électronique ainsi obtenu est très focalisé (son diamètre varie entre 1.2 et 3 nm) et accéléré par une très forte tension pouvant atteindre 30 kV. La résolution ultime de l'appareil est de 1.2 nm à 30 kV, correspondant à la taille du faisceau.

Pour la mesure, les échantillons sont placés sur du carbone conducteur, à une distance de travail optimale, correspondant à la meilleure résolution. Un faisceau d'électrons incident balaie la surface de l'échantillon à analyser, point par point et ligne après ligne. Comme le montre la figure II.7, à la sortie de l'anode, le faisceau électronique monocinétique pénètre dans la colonne disposant de plusieurs bobines électromagnétiques, assimilées à des lentilles convergentes. Ces bobines permettent par des interventions successives, de réduire la taille du faisceau et de focaliser le faisceau sur l'échantillon en un petit spot, de quelques nm de diamètre. Des diaphragmes sont placés pour limiter la dispersion du faisceau.

Les électrons primaires interagissent avec les atomes de la surface de deux manières.

La première, dite élastique, aboutit à la génération d'électrons rétrodiffusés. La deuxième, dite inélastique, est susceptible de produire des électrons secondaires, des électrons de type Auger, des rayons X ou aboutit à l'émission de photons (figure II.8). Cette émission de photons est la cathodoluminescence (CL) décrite ultérieurement dans ce chapitre.

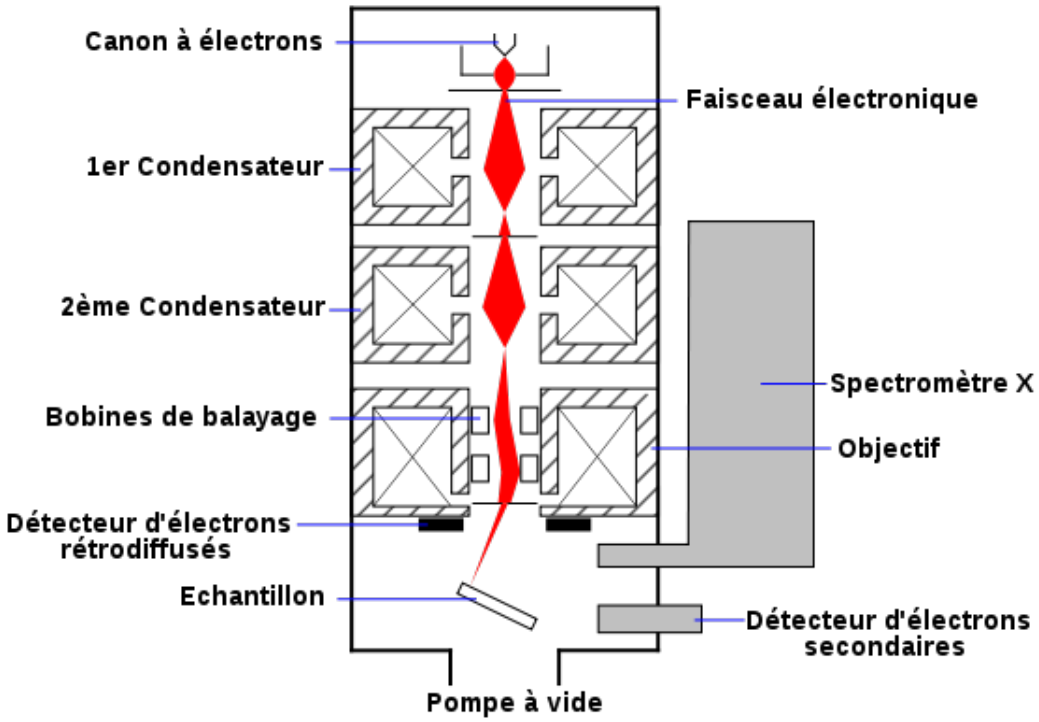


FIGURE II.7: Principe du microscope électronique à balayage.

La détection des électrons secondaires par un détecteur approprié donne accès à une image représentant la topographie de l'échantillon (contraste d'épaisseur), avec une résolution nanométrique.

2.2 Techniques de caractérisation optique

Cette section sert à présenter les différentes techniques optiques systématiquement employées dans l'équipe pour caractériser nos pérovskites. Les principes de ces méthodes et leurs configurations expérimentales seront présentés.

2.2.1 Spectroscopie d'absorption optique

La spectroscopie d'absorption optique est une technique largement utilisée dans la physique des matériaux, qui permet d'accéder aux différentes transitions optiques

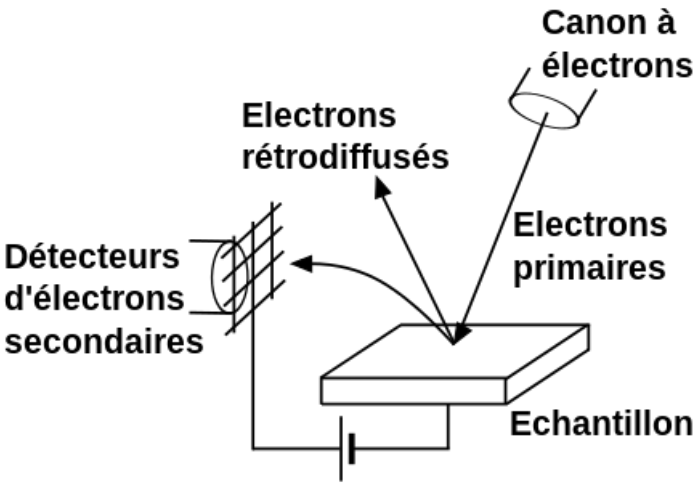


FIGURE II.8: Fonctionnement du MEB.

autorisées. Comme nous avons déjà expliqué dans le premier chapitre, ce processus se produit dans les semi-conducteurs lorqu'un électron absorbe un photon, ayant une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite, et est ainsi promu de la bande de valence à la bande de conduction.

La mesure expérimentale consiste à envoyer un faisceau de lumière incidente monochromatique d'intensité I_0 sur l'échantillon, dans notre cas une pérovskite hybride, et mesurer l'intensité de la lumière I_t qui l'a traversée (Figure II.9). La comparaison des deux intensités I_t et I_0 nous permet de mesurer la quantité de photons incidents absorbés par le matériau, caractérisée par la densité optique.

La densité optique (DO) est définie par rapport au coefficient de transmission T :

$$DO = -log(T) = -log(\frac{I_t}{I_0}) \tag{II.5}$$

où I_0 est l'intensité de lumière incidente et I_t l'intensité de lumière transmise à travers l'échantillon. Ainsi, une densité optique de 1 (respectivement 2) correspond à un coefficient de transmission en intensité de 10^{-1} (respectivement 10^{-2}).

L'acquisition du spectre de densité optique est souvent la première caractérisation réalisée pour une pérovskite qui vient d'être déposée, afin de vérifier que l'auto-organisation de la pérovskite s'est bien déroulée. La hauteur et la position du pic excitonique permet également d'avoir une idée approximative de la qualité cristalline de l'échantillon.

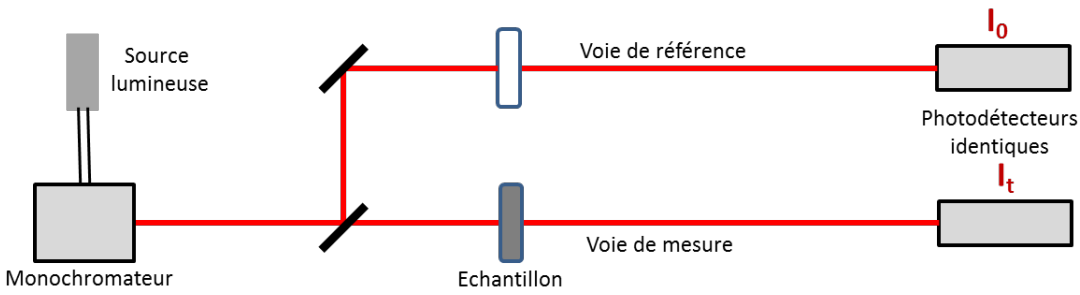


FIGURE II.9: Schéma du spectrophotomètre UV/Visible utilisé pour les mesures d'absorption.

Un spectrophotomètre UV/Visible Lambda 950 de la marque Perkin-Elmer est disponible au LAC pour les mesures de densité optique à température ambiante. Un cryostat à doigt froid (Janis) inséré dans un spectrophotomètre Perkin-Elmer est installé au GEMaC. Ce système permet de réaliser des spectres d'absorption sur les échantillons en fonction de la température de 10 K à 300 K.

2.2.2 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence est une technique de caractérisation commune dans le domaine de la physique des semi-conducteurs qui permet d'étudier les propriétés photophysiques et les mécanismes de recombinaison des porteurs de charges et des excitons dans ces matériaux.

Principe de la PL Le principe de cette technique repose sur l'excitation d'un échantillon par un faisceau laser. Cette excitation promeut des espèces (électrons ou excitons) dans un état excité : le système est alors hors de l'équilibre thermodynamique.
Suite à l'excitation, le matériau tend à revenir vers son état fondamental (équilibre thermodynamique) par des processus de recombinaison des charges, soit d'une manière radiative en émettant un photon, soit d'une manière non-radiative.

Montage expérimental de la PL installé au LAC La figure II.10 montre le montage expérimental que nous avons installé au LAC pour l'analyse de la PL. Ce dispositif contient un cryostat à cycle fermé refroidi par hélium (de la marque JANIS), qui nous permet de réaliser des mesures de PL à des températures allant de 300 K jusqu'à 10 K. De plus, nous disposons de plusieurs sources d'excitation laser dont essentiellement une source continue He-Cd à 325 nm (3.8 eV) et un laser impulsionnel Ti :Sapphire qui génère, à 800 nm, des impulsions femtosecondes avec un taux de répétition de 80 MHz, susceptible d'être modifié grâce à un sélecteur de pulses. Ces impulsions sont doublées en fréquence par un cristal doubleur de Bêta-Baryum de Borate (BBO) ; on obtient donc une excitation à 400 nm (3.1 eV).

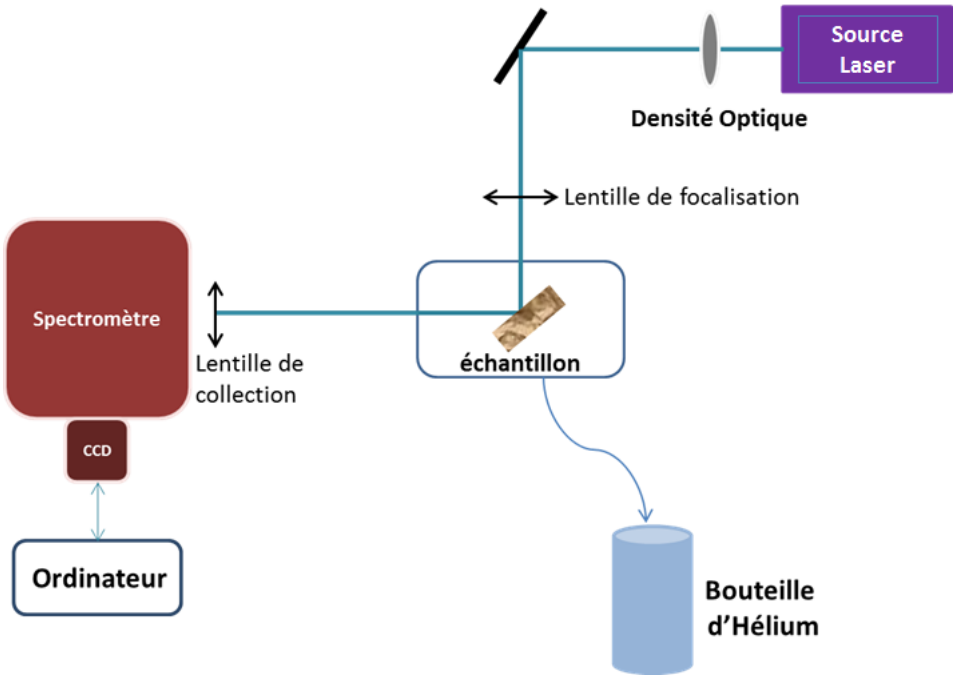


FIGURE II.10: Montage expérimental de PL en fonction de la température ; excitation en source continue He-Cd à 325 nm.

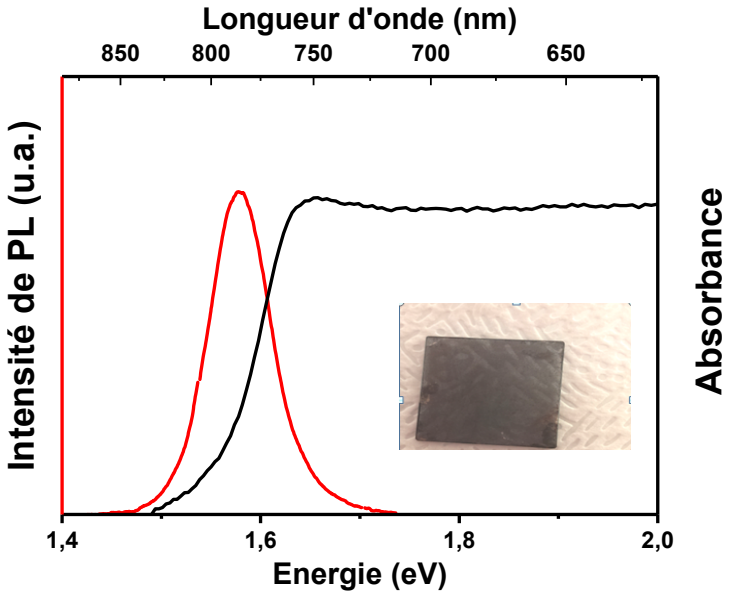


FIGURE II.11: Spectre d'absorption (en noir) et de photoluminescence (en rouge) à température ambiante d'une couche mince de MAPI de 350 nm d'épaisseur.

L'échantillon, qui est une couche mince de pérovskite déposée par spin-coating ou un monocristal, est placé dans le cryostat et éclairé par un faisceau laser. La pérovskite émet de la lumière spontanée dans toutes les directions de l'espace. Une partie de cette luminescence est collectée par une lentille de collection, ses composantes spectrales sont séparées par un spectromètre (Spectrapro 2500i, Princeton Instrument Company) muni d'un monochromateur dont le réseau comporte 150 traits/mm, et suivi d'une caméra CCD (Pixis :100B Ropers Scientific). Les données acquises par le détecteur sont finalement visualisées avec le logiciel WinSpec.

La puissance du faisceau laser incident est mesurée au cours des acquisitions et peut être modulée en insérant des densités variables sur le chemin optique. Nous travaillons généralement à faibles puissances, de l'ordre de quelques centaines de μW, pour éviter la dégradation des pérovskites par photobleaching.

La figure II.11 présente un exemple de caractérisation optique, en PL et en absorption, d'un film mince de MAPI de 350 nm d'épaisseur. Le spectre d'absorption montre un front d'absorption avec un pic excitonique légèrement marqué vers 1.63 eV. Ce pic, qui ne se trouve pas sur le spectre d'absorption de la pérovskite en solution, dénote la formation du cristal moléculaire par auto-assemblage lors du processus de dépôt par spin-coating.
Le spectre de PL de la couche mince est composé d'une seule bande centrée à 1.58 eV, sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 100 meV.

2.2.3 Photoluminescence résolue en temps

Dans le cadre de cette thèse, les propriétés des pérovskites 3D ont été étudiées par la spectroscopie de photoluminescence résolue en temps, qui permet d'accéder directement aux dynamiques de relaxation des porteurs de charge.

Le déclin de l'intensité de la fluorescence que nous mesurons repose sur la méthode de comptage de photons dans le temps, « TCSPC » pour « Time-Correlated Single Photon Counting », utilisant un détecteur rapide. Le principe consiste à mesurer la durée entre l'excitation du matériau par une impulsion laser et l'émission d'un photon par ce matériau. La mesure est répétée sur un grand nombre de processus d'excitation-relaxation afin d'obtenir le profil de décroissance de la luminescence.

Le montage expérimental installé au LAC est schématiquement représenté sur la figure II.12. Nous utilisons la seconde harmonique du laser Ti :Sapphire femtoseconde (Mai Tai, Spectra-Physics) comme excitation, du fait que les mesures résolues en temps nécessitent une source laser pulsée, avec des pulses de très courte durée. Ceci permet d'avoir une excitation contrôlée en énergie, en durée et en cadence. Une photodiode rapide permet de détecter un signal de synchronisation. Le signal de fluorescence, constitué par des photons, est quant à lui détecté sur une photodiode à avalanche à photon unique (Single Photon Avalanche Photodiode, SPAD) de la

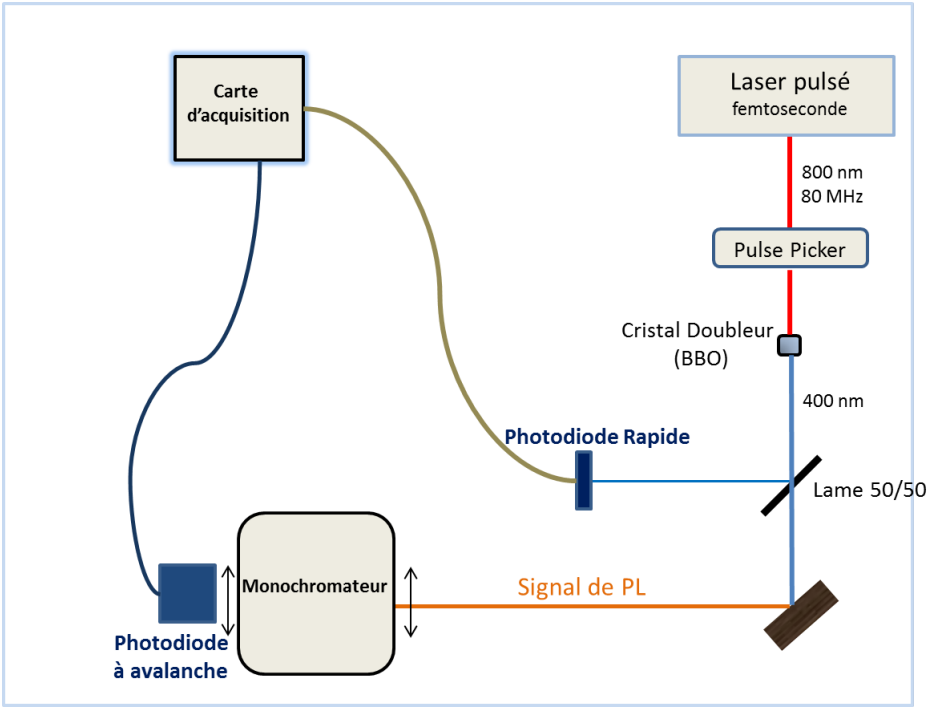


FIGURE II.12: Représentation schématique du montage de photoluminescence résolue en temps.

marque IDQuantique (ID150).

Une carte d'acquisition (Picoquant) est ensuite utilisée pour l'acquisition des durées entre excitation et relaxation et construire le diagramme statistique du nombre de photons détectés en fonction de la durée (figure II.13). L'électronique de détection possède un temps mort relativement long de l'ordre de 25 ms entre deux mesures. Ainsi, si deux photons sont émis après un processus d'excitation, seul le temps d'arrivée du premier sera enregistré, ce qui peut conduire à une surestimation des temps courts. Pour une estimation correcte des temps de vie de fluorescence, il faut que la probabilité de détection d'un photon suite à une excitation soit faible, de sorte que la détection de deux photons soit très peu probable. En pratique, le taux de comptage est maintenu à moins de 5% du taux de répétition du laser d'excitation. La résolution de nos mesures, qui dépend de la largeur temporelle des impulsions et de l'électronique utilisée pour la détection du signal, est de l'ordre de 70 ps.

2.2.4 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE)

La spectroscopie d'excitation de la photoluminescence, PLE pour « Photoluminescence Excitation Spectroscopy », est une technique dans laquelle un signal de photoluminescence du matériau est détecté à une longueur d'onde fixée, dite longueur d'onde de détection λ_{det}. Et, ceci en variant la longueur d'onde d'excitation

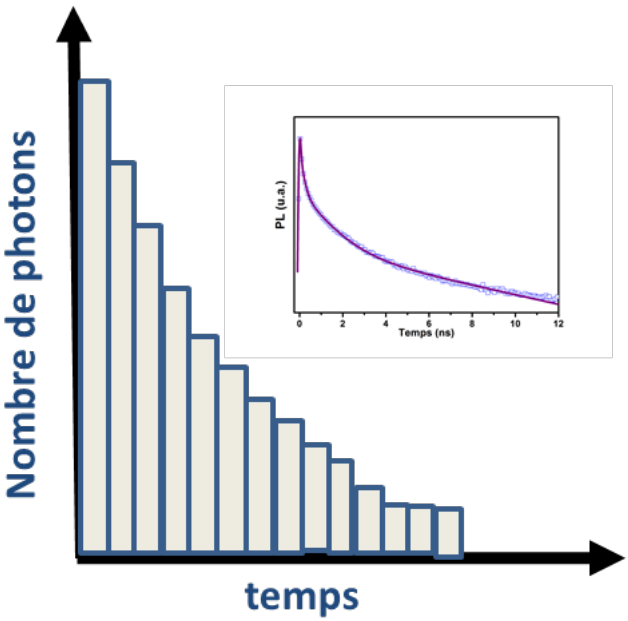


FIGURE II.13: Diagramme statistique des durées détectées, exemple de courbe de PL résolue en temps.

λ_{exc}. Le principe est schématiquement illustré sur la figure II.14.

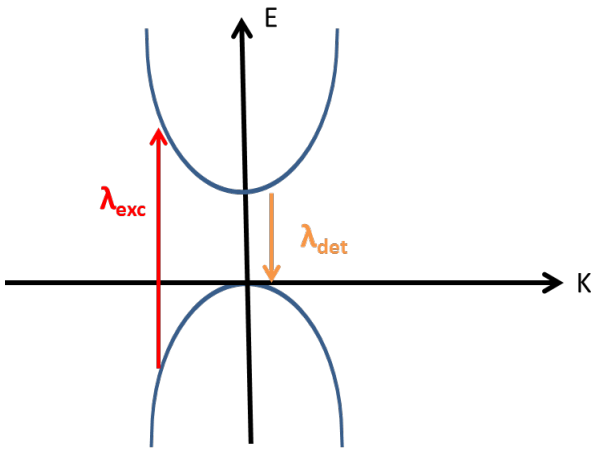


FIGURE II.14: Représentation schématique de l'excitation de photoluminescence.

La PLE permet d'identifier les transitions optiques à l'origine des bandes d'émission. Le spectre de PLE reflète en général, mais pas toujours, les bandes d'absorption du matériau.

Comme source de lumière blanche pour l'excitation, nous utilisons soit une lampe Xenon filtrée par des monochromateurs ou un super continuum filtré par un filtre accordable entre 600 et 1200 nm.

2.2.5 Spectroscopie de cathodoluminescence (CL)

La cathodoluminescence (CL) correspond à l'émission de lumière par un matériau suite à une irradiation par un faisceau électronique (II.15).

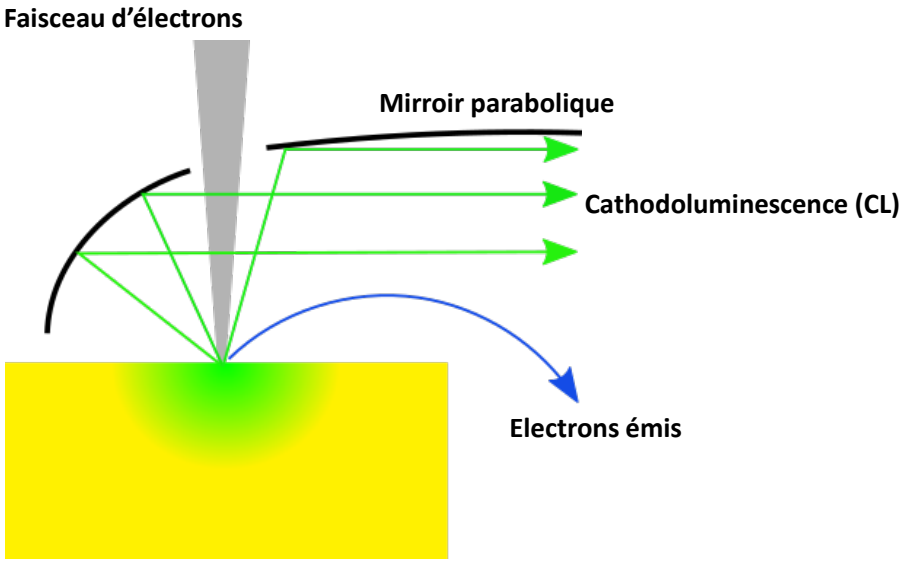


FIGURE II.15: Principe de la spectroscopie de cathodoluminescence.

Du point de vue expérimental, les mesures ont été effectuées à température ambiante en utilisant un système optique (Horiba Jobin Yvon SA) installé sur un microscope électronique à balayage commercial (JEOL JSM-7001F), comme décrit dans le paragraphe 2.1.3 (MEB). Le cristal a été placé sur du carbone conducteur. Le signal de CL a été collecté par un miroir parabolique et focalisé, par des miroirs optiques, sur l'entrée d'un monochromateur (TRIAX550) équipé d'une CCD. La tension d'accélération des électrons incidents était variée entre 2 kV et 30 kV.

La résolution latérale est entre 1 et 3 nm. Cette résolution dépend de la taille du faisceau électronique incident et de la distance de travail.

Par ailleurs, la puissance du faisceau électronique incident et le courant utilisé sont des paramètres importants à considérer lors d'une mesure, du fait qu'ils sont reliés à la densité de porteurs créés suite à une excitation électronique. Nous verrons au cours du chapitre IV que la puissance et le courant sont choisis de sorte que la mesure de CL se fasse sans dégradation de la pérovskite.

Les avantages de la cathodoluminescence par rapport à la photoluminescence pour l'étude des perovskites sont une résolution latérale très supérieure pour sonder la surface à l'échelle nanométrique et un contrôle de la profondeur d'excitation, en jouant sur la tension d'accélération des électrons incidents.

2.2.6 Micro-photoluminescence (micro-PL)

La mesure de la micro-PL repose sur l'utilisation d'un objectif de microscope afin d'exciter et de collecter localement le signal de photoluminescence, avec une résolution sub-micrométrique. L'objectif est monté sur des déplacements micrométriques XYZ pour balayer la surface et réaliser une carte de PL en fonction de la position.

Durant la dernière année de thèse, j'ai participé au développement d'une expérience de micro-PL à basse température, schématisée sur la figure II.16.
L'excitation incidente provient du laser Ti-Sa dont les caractéristiques ont été décrites précédemment pour le montage de photoluminescence. L'échantillon est placé sur le doigt froid d'un cryostat refroidi à l'hélium. Un objectif de microscope de fort grandissement et large ouverture numérique N = 0.66 sert à focaliser ce faisceau laser (diamètre inférieur à 1 μm) et également à collecter la luminescence émise par l'échantillon. Cet objectif est placé sur des micro-déplacements permettant de positionner le spot laser sur l'échantillon avec une précision de 0.5 μm.
Le signal de PL est ensuite envoyé à l'entrée du spectromètre (SpectraPro 2500i), et collecté à l'aide d'une caméra CCD.
Notre montage expérimental est piloté par un code LabView permettant d'acquérir des cartes de PL.

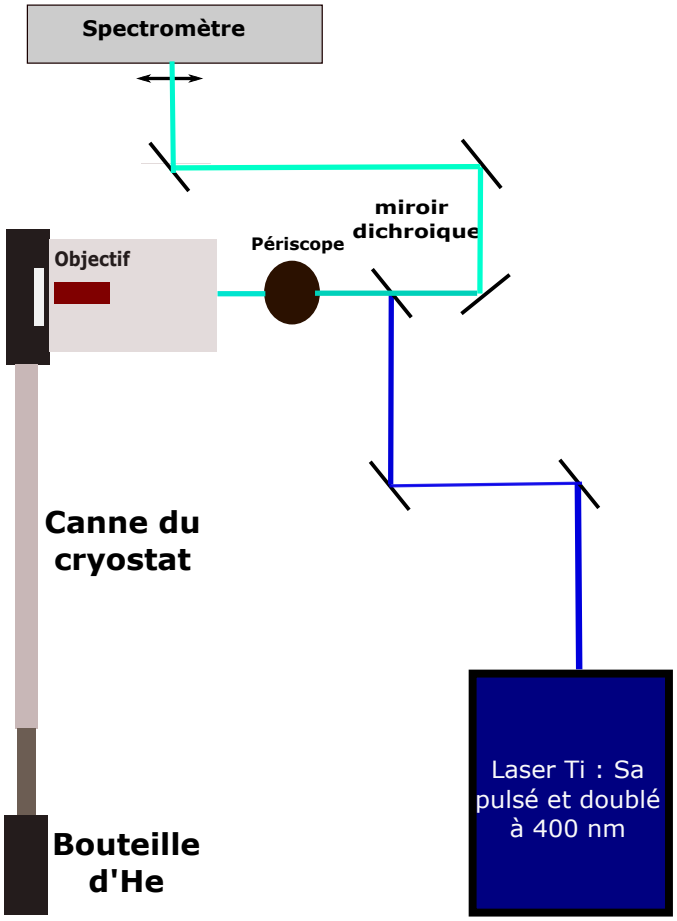


FIGURE II.16: Dispositif expérimental de micro-photoluminescence en fonction de la température

3 Conclusion

Dans ce second chapitre, nous avons présenté les méthodes de synthèse employées dans l'équipe afin d'obtenir des couches minces et des monocristaux de pérovskites hybrides. Nous avons ensuite décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés permettant la caractérisation structurale (diffraction X, profilométrie), morphologique (microscopie électronique à balayage) et optique (spectroscopie d'absorption, photoluminescence en fonction de la température, photoluminescence résolue en temps, cathodoluminescence) de nos échantillons.

Les chapitres suivants sont essentiellement destinés à l'étude des propriétés optiques et des effets excitoniques des monocristaux des pérovskites tridimensionnelles.

Chapitre III

Propriétés optiques et effets excitoniques de la pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$

Le troisième chapitre de ce manuscrit porte sur l'étude détaillée des propriétés optiques et des effets excitoniques dans la pérovskite 3D, de formule générale $CH_3NH_3PbI_3$, notée MAPI.
Dans une première partie, nous aborderons l'étude des propriétés excitoniques dans les monocristaux de MAPI. Nous mettrons en évidence l'impact de la microstructure sur ces propriétés en comparant les mesures réalisées sur couches minces polycristallines et monocristaux.
Dans une seconde partie, nous nous concentrerons sur l'impact de la transition de phase tétragonale-orthorhombique sur les propriétés optiques de MAPI. A nouveau nous réaliserons une comparaison systématique entre les observations sur monocristaux et couches minces pour mettre en évidence l'impact de la morphologie.

1 Introduction

La spectroscopie de photoluminescence (PL) à basse température se révèle être un outil puissant pour étudier les propriétés photophysiques d'un matériau semiconducteur, et en particulier les effets excitoniques, ainsi que le couplage électron-phonon. Cette technique permet également de sonder la qualité cristalline et la pureté des échantillons, notamment en étudiant la luminescence de différents types de défauts et impuretés présents dans la structure.

Comme exposé au premier chapitre, les études sur les propriétés optiques à basse température de MAPI étaient relativement peu nombreuses au début de ces travaux et de nombreux points restaient à explorer. L'importance des effets excitoniques dans MAPI était mal connue. En particulier, les valeurs de l'énergie de

liaison excitonique, estimées par différentes méthodes expérimentales et théoriques (paragraphe 4.3.5 du chapitre I), apparaissaient très dispersées, allant de 2 à 55 meV [23, 45, 105, 111–113, 142, 145, 147, 148, 150, 152, 156, 157].

Un concensus semble se dessiner selon lequel les effets excitoniques seraient faibles à température ambiante, dans la phase tétragonale, et plus importants à basse température dans la phase orthorhombique, où les espèces photoexcitées seraient des excitons de type Wannier-Mott [105, 152, 157]. Jacky Even et son équipe ont émis l'hypothèse d'un changement d'énergie de liaison de l'exciton à la transition de phase tétragonale-orthorhombique. Ce changement est lié à une modification de la partie basse fréquence de la constante diélectrique à la transition, elle-même reliée aux mouvements de réorientation du cation organique. En effet, ce cation présente un dipôle électrique et est libre de ses mouvements de rotation autour de l'axe C-N dans la phase tétragonale, alors que son orientation est gelée dans la phase orthorhombique [105]. La libération des mouvements du cation organique à la transition de phase induit une augmentation de la partie basse fréquence de la constante diélectrique et l'écrantage de l'interaction coulombienne. Cette hypothèse souligne l'importance de la transition de phase tétragonale-orthorhombique sur les propriétés optiques de MAPI.

Du fait de leur intégration dans différents dispositifs optoélectroniques, notamment les cellules solaires, la majorité des études concernant les propriétés photophysiques de MAPI ont été faites sur des couches minces polycristallines. Ces études rapportent l'existence à basse température de multiples raies d'émission, avec des largeurs à mi-hauteur importantes, de plusieurs centaines de meV, et qui présentent un faible élargissement avec la température [24, 145, 158–160]. L'origine de ces bandes est encore mal définie mais leurs caractéristiques suggèrent qu'elles proviennent de défauts, liés à la polycristallinité des couches minces. Des défauts sont susceptibles de se former préférentiellement au niveau des joints de grain et d'influencer considérablement les propriétés optiques. Les études précédentes montrent une variabilité des propriétés photophysiques avec la morphologie des couches minces, qui elle-même est très dépendante des conditions de synthèse [20, 21, 135, 161].
La présence de ces bandes de défauts rend difficile l'estimation de l'interaction électron-phonon à partir des spectres d'émission en fonction de la température [158, 162–164].

Dans ce contexte, l'étude de l'émission à basse température des monocristaux est particulièrement intéressante pour faire émerger les propriétés intrinsèques des pérovskites, car ces monocristaux présentent des densités de défauts très inférieures à celles des films minces polycristallins [31, 165].

L'étude que nous allons présenter est basée sur la spectroscopie de photolumi-

nescence à l'état stationnaire et résolue en temps, en fonction de la température, de monocristaux de grande qualité de MAPI. Une comparaison des propriétés des cristaux avec celles des couches minces polycristallines est systématiquement réalisée pour mettre en évidence l'impact de la microstructure sur les propriétés photophysiques [154, 166].

2 Caractérisation structurale des échantillons

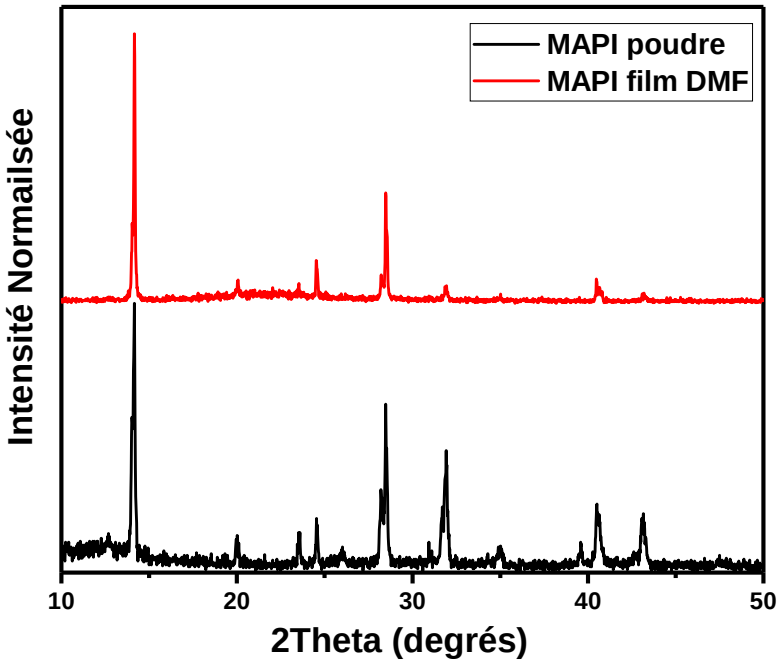


FIGURE III.1: Diagramme de diffraction X d'une poudre de MAPI (en noir) obtenue par évaporation rapide du solvant et d'une couche mince de MAPI (en rouge) préparée dans du DMF et déposée par spin-coating.

La figure III.1 montre un exemple typique de diagramme de diffraction d'une poudre de MAPI obtenue par évaporation rapide du solvant et d'une couche mince de MAPI préparée dans du DMF et synthétisée par dépôt à la tournette. Les nombreux pics de diffraction observés pour le film déposé par spin-coating indiquent une bonne cristallisation de la pérovskite par auto-assemblage lors du processus du dépôt.

La figure III.2 montre la caractérisation par diffraction X des monocristaux de MAPI, orientés suivant la direction [200], dans leurs deux phases cristallines tétragon-

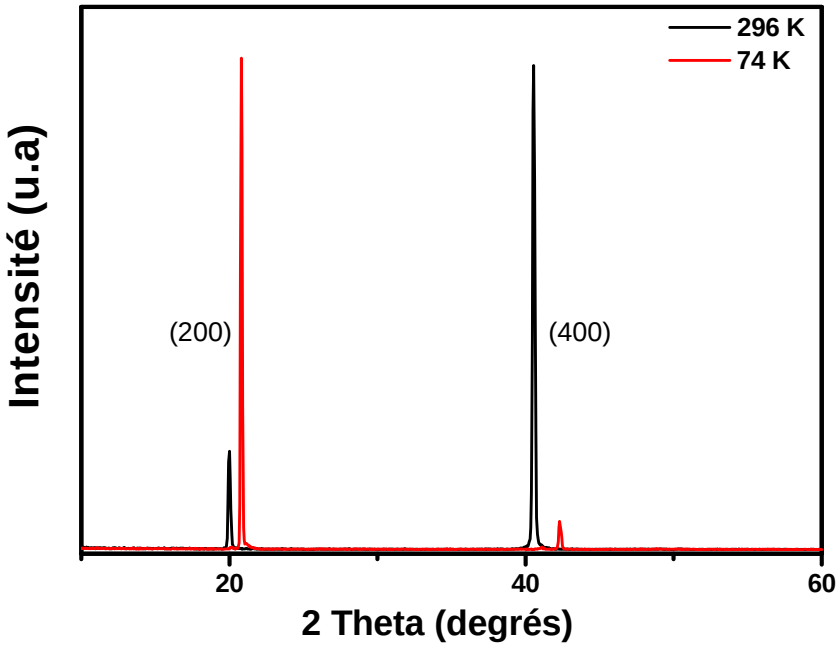


FIGURE III.2: Diagrammes de diffraction X obtenus sur un cristal de MAPI orienté suivant la direction [200] à température ambiante et à 74 K.

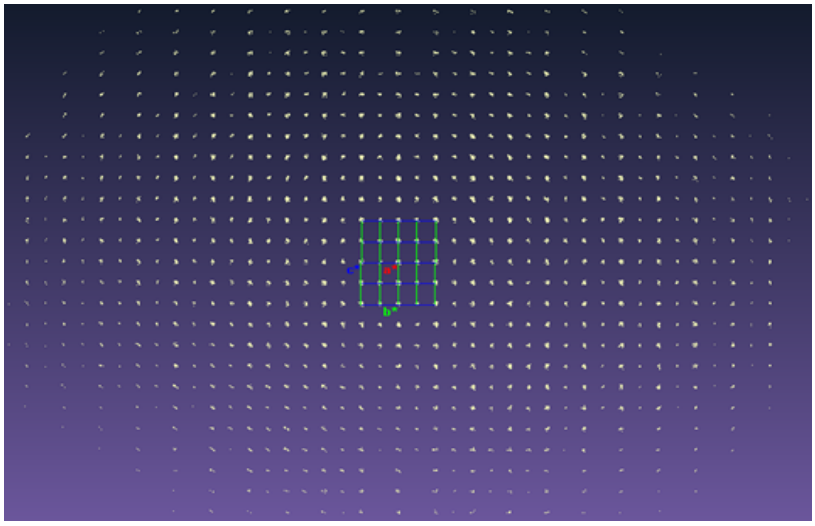


FIGURE III.3: Figure de diffraction mesurée au synchrotron Soleil sur des monocristaux de MAPI obtenus par drop casting.

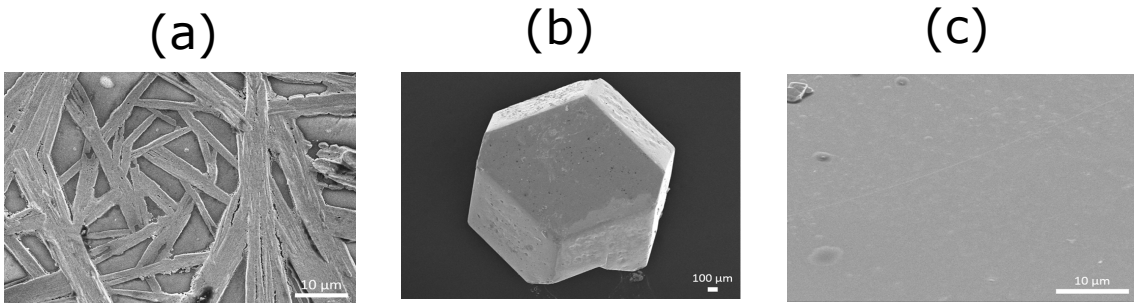


FIGURE III.4: Images MEB montrant (a) un film mince de MAPI de 350 nm d'épaisseur (solvant DMF) obtenu par dépôt par spin-coating, (b) un monocristal de MAPI de taille millimétrique et (c) la surface du monocristal.

ale et orthorhombique à 296 K et 74 K respectivement. On observe des pics fins limités par la résolution instrumentale, qui témoignent de la grande qualité cristalline du matériau et dont les positions sont en très bon accord avec les structures de MAPI rapportées dans la littérature [159, 167]. La figure III.3 montre un motif de diffraction mesuré par Antonio Tejeda et son équipe au synchrotron Soleil. Cette figure montre des taches de Bragg bien définies et l'absence d'anneaux. Ceci montre bien le caractère monocristallin des échantillons. La structure a été résolue par l'équipe d'Antonio Tejeda qui n'a pas par ailleurs observé d'autres cristallites tournés [168].

Les images MEB mettent en évidence le caractère polycristallin des couches minces de MAPI, avec des grains de taille sub-micrométrique comme le montre la figure III.4a. Les figures III.4b et III.4c montrent des images MEB obtenues sur un monocristal de MAPI qui présente au contraire des surfaces propres et relativement lisses, en dépit de quelques inhomogénéités locales.

3 Propriétés excitoniques de MAPI

3.1 Évolution thermique de l'émission de MAPI

La figure III.5 montre une carte de PL d'un monocristal de MAPI en fonction de la température, de 10 à 200 K.
L'émission à 200 K se compose d'une seule bande, présentant un déplacement abrupt vers les grandes énergies à environ 160K. Ce comportement est corrélé au phénomène de transition de phase tétragonale-orthorhombique, qui induit une variation d'environ 100 meV de l'énergie du gap [24, 88].

En dehors de la plage de température de la transition de phase, la raie d'émission présente un déplacement vers les faibles énergies avec la diminution de la température. Cette observation indique une diminution de l'énergie du gap avec la contraction du

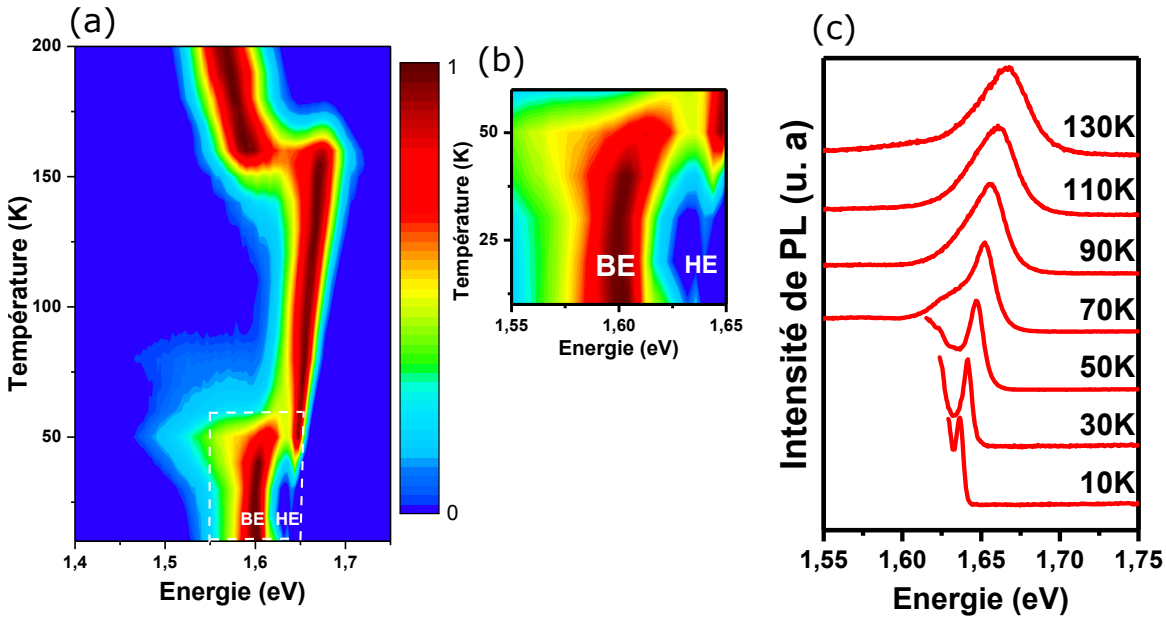


FIGURE III.5: (a) Carte de PL en fonction de la température d'un monocristal de MAPI, (b) Zoom sur le pic HE et la bande BE au-dessous de 60 K. (c) Spectres de l'émission HE à différentes températures.

réseau cristallin. Ce comportement contraste avec celui des semiconducteurs inorganiques tels que le silicium (Si) et l'arséniure de gallium (GaAs) [144, 169] pour lesquels le gap augmente lorsque la température diminue et est lié au caractère antiliant des états du haut de la bande de valence [103]. Cette tendance inhabituelle a été également observée pour les chalcogénures de plomb [170, 171].

Dans la phase orthorhombique, en-dessous de 60 K, le spectre d'émission se sépare en deux composantes : un pic fin à haute énergie noté HE et une bande très large à plus basse énergie notée BE (Figure III.5b).

Dans un premier temps, nous allons nous concentrer sur le pic fin HE. La nature de l'émission BE sera discutée plus loin. L'émission HE n'a jamais été observée dans les études précédentes trouvées dans la littérature et est complètement absente des spectres des films minces comme nous allons voir par la suite. A 10K, le pic haute énergie, centré à 1.638 eV, présente une largeur à mi-hauteur (LMH) de seulement 5 meV. Il est situé à une énergie très proche du pic d'absorption excitonique à cette température [20, 152]. La bande HE présente par ailleurs un élargissement très important avec la température entre 10 et 160K (Figure III.5c).

La finesse de l'émission HE est comparable à la largeur des pics excitoniques des semiconducteurs inorganiques de haute qualité cristalline, leur LMH étant généralement

de l'ordre de 1 meV à 10 K [172,173]. Notons qu'une raie excitonique fine, attribuée à l'émission des excitons libres, a été observée pour la pérovskite $CsPbX_3$, X étant du chlore ou du brome, et plus récemment pour la pérovskite hybride tridimensionnelle $CH_3NH_3PbBr_3$ [174]. Par comparaison, la LMH précédemment rapportée dans la littérature pour les bandes d'émission de MAPI à basse température, qui correspondent à BE sur nos spectres, reste très importante, de l'ordre de 80 meV pour les couches minces [162] et 30 meV pour une précédente étude sur monocristaux [88].

3.2 Nature de l'émission à haute énergie

En vue d'une analyse plus approfondie de la nature de la raie d'émission HE, nous avons effectué des mesures de PL en fonction de la densité de puissance de l'excitation laser. La figure III.6 présente la variation de l'intensité intégrée de la raie HE en fonction de la densité de puissance de l'excitation laser à 10 K.

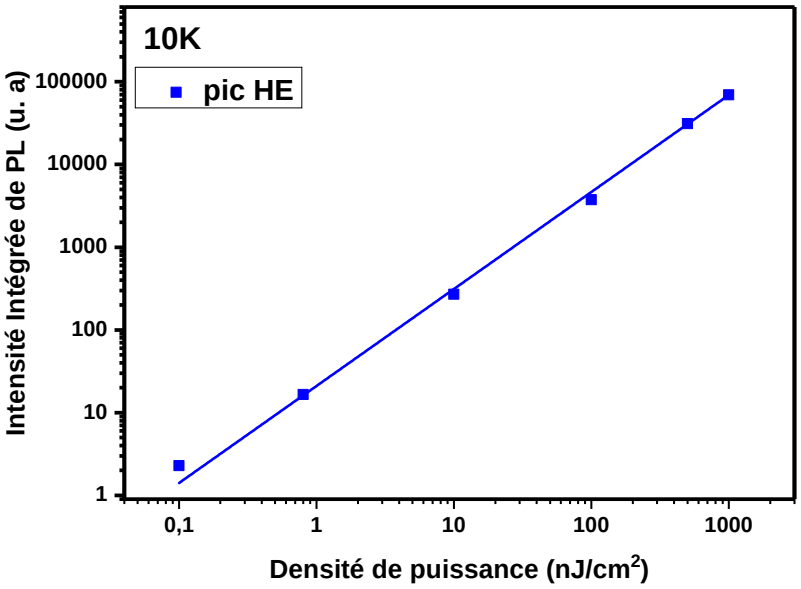


FIGURE III.6: Intensité intégrée de l'émission HE en fonction de la densité de puissance de l'excitation laser

L'intensité peut être ajustée par une loi de puissance de la forme I^{λ}, avec une valeur de λ égale à 1.17. Pour les semiconducteurs à gap direct, λ doit être compris entre 1 et 2 pour des transitions d'excitons libres ou liés [175]. Le pic HE étant situé à 10K à 1.638 eV, très près du bord de la bande (1.64 eV), il est raisonnable d'attribuer l'émission à des recombinaisons d'excitons libres.

Nous ne pouvons pas complètement négliger la probabilité d'avoir un exciton lié à un défaut peu profond. Toutefois, même s'ils produisent des raies d'émission fines à basse température, nous remarquons que les pics d'excitons liés présentent en général un faible élargissement en fonction de la température, faute d'énergie cinétique [176].

Une étude ultérieure à la nôtre, a également identifié une raie fine, de largeur comparable à l'émission de PL, sur les spectres de photocourant basse température [163] mesurés sur des monocristaux de MAPI. Cette étude vient renforcer notre interprétation de l'émission HE de MAPI comme provenant de la recombinaison d'excitons libres.

3.3 Couplage électron-phonon

Contrairement à l'émission des couches minces [164], l'étude de l'émission à basse température des monocristaux de MAPI nous permet d'analyser pour la première fois l'évolution thermique de l'émission de l'exciton libre.

La figure III.7 montre les valeurs des largeurs à mi-hauteur extraites pour le pic HE en fonction de la température entre 10 K et 150 K. Sur cette figure apparaissent également l'écart-type obtenu sur des mesures répétées.

Nous observons un élargissement très important de l'exciton libre, de 5 meV à 10 K jusqu'à environ 35 meV à 150 K, soit une augmentation de 30 meV. Cet élargissement est notablement plus important que celui qui se produit habituellement dans les semiconducteurs inorganiques dans la même gamme de température. Si l'on considère le cas du semiconducteur à gap direct GaAs à titre d'exemple, la LMH du pic de l'exciton libre augmente seulement de 1.5 à 3 meV, entre 10 et 150 K [177,178], soit une augmentation de 1.5 meV.

Ainsi, l'évolution thermique du pic HE suggère un élargissement homogène très important dû au couplage électron-phonon. Notons qu'un fort couplage électron-phonon a été suggéré pour expliquer l'élargissement homogène important observé pour MAPI à température ambiante [24].

La relation suivante décrit l'évolution thermique de la largeur du pic excitonique [179] :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{ac} + \Gamma_{LO} = \Gamma_0 + \gamma_{ac}T + \frac{\gamma_{LO}}{\exp(\frac{E_{LO}}{K_B T}) - 1} \qquad \text{(III.1)}$$

Γ_0 représente l'élargissement inhomogène indépendant de la température, Γ_{ac} et Γ_{LO} proviennent des interactions avec les phonons acoustiques et optiques respectivement, γ_{ac} et γ_{LO} étant les forces de ces couplages. E_{LO} est l'énergie des phonons optiques longitudinaux, K_B la constante de Boltzmann.

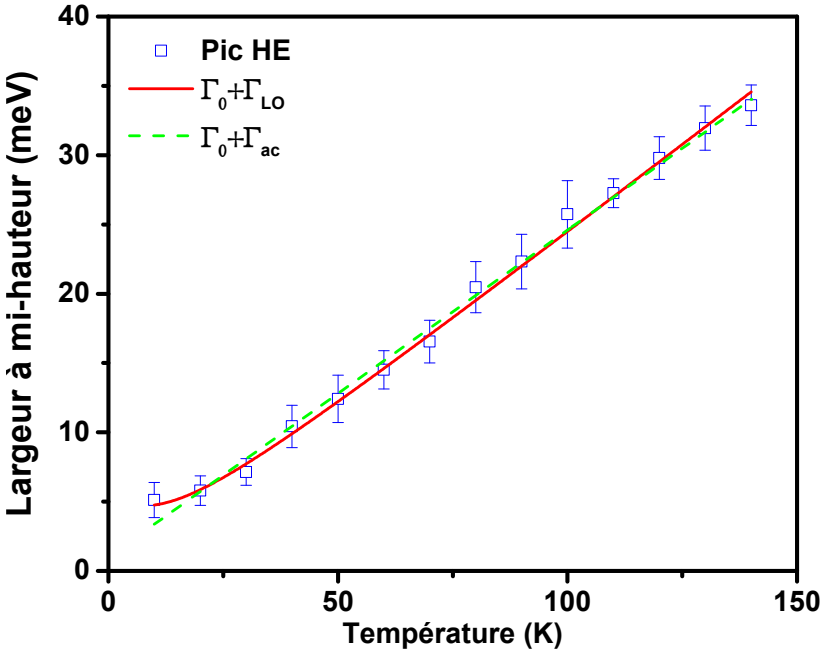


FIGURE III.7: Largeur à mi-hauteur du pic HE en fonction de la température et ajustement par les termes de l'équation (1). Les barres d'erreur représentent l'écart-type obtenu sur des mesures répétées.

Nous avons ajusté les valeurs de LMH extraites des spectres de PL en utilisant l'équation III.1. Le couplage est dominé par l'interaction avec les phonons optiques et la procédure d'ajustement renvoie une valeur négligeable pour le terme acoustique, qui n'a pas pu être déterminée dans cette étude. De plus, si pour cette gamme de température, on ne considère que le terme lié à l'interaction avec les phonons acoustiques (courbe verte en pointillé sur la Figure III.1), on constate que l'ajustement n'est pas satisfaisant particulièrement en dessous de 30K. L'élargissement dû aux phonons acoustiques est donc ici négligeable devant le terme optique.
Finalement, nous obtenons les valeurs suivantes (courbe rouge) : $\Gamma_0 = 4.6 \pm 0.5$ meV, $\gamma_{LO} = 12.2 \pm 2$ meV et $E_{LO} = 4.2 \pm 0.8$ meV.

Les propriétés vibrationnelles des pérovskites hybrides ne sont pas encore bien établies mais des progrès théoriques et expérimentaux ont été réalisés récemment [180–183]. Par exemple, Wright et ses co-auteurs ont récemment réalisé une étude expérimentale basée sur l'analyse des spectres d'émission, en fonction de la température, de couches minces de $HC(NH_2)_2PbX_3$ et de $CH_3NH_3PbX_3$, X étant I ou Br. Ils rapportent une interaction négligeable avec les phonons acoustiques et la domination de l'interaction de type Fröhlich, entre les porteurs de charges et les phonons optiques longitudinaux. Leur analyse est appuyée par des calculs théoriques. Toutefois, du fait de la complexité des spectres de PL des couches minces dans la phase

orthorhombique, Wright et ses co-auteurs [164] n'ont pu qu'extrapoler à partir de la LMH mesurée dans la phase tétragonale pour pouvoir quantifier le couplage des électrons avec les phonons. Ils ont estimé l'énergie des phonons LO à 11.5 meV dans le cas de la pérovskite $CH_3HC\text{-}(NH_2)_2PbI_3$ (dite FAPI).
La situation est plus complexe dans le cas de MAPI. Cependant, les largeurs des bandes de PL de MAPI et de FAPI dans la phase tétragonale se ressemblent beaucoup. De ce fait, les auteurs ont utilisé la valeur obtenue pour l'énergie des phonons de FAPI (11.5 meV) dans leur procédure de modélisation de la largeur $\Gamma(T)$ de MAPI. Ils ont ainsi estimé une valeur de 40 meV pour γ_{LO} de MAPI [164].

Nos mesures sont en faveur d'une valeur de E_{LO} encore plus faible, en très bon accord avec une étude récente basée sur la spectroscopie vibratoire et des calculs théoriques [183] : des modes de phonons optiques ont été mis en évidence à très basse énergie par rapport aux semiconducteurs classiques. En particulier, le mode de phonon optique de plus basse énergie a été détecté à 4 meV dans MAPI. Soufiani et al. [184] ont également proposé une étude basée sur des mesures de permittivité et ont estimé l'énergie des phonons optiques à 4.1 meV.

Par ailleurs, des calculs et analyses de symétrie récents montrent que la principale contribution à la mobilité des électrons et des trous dans MAPI provient essentiellement du couplage avec les phonons optiques polaires [182]. Pour les semiconducteurs polaires, tels que GaAs, l'interaction de Fröhlich des électrons avec les phonons LO est généralement responsable de la majorité de l'élargissement à température ambiante. Etant donné le caractère ionique des pérovskites hybrides et les liaisons polaires entre le plomb et l'iode, il est attendu que cette interaction soit très importante dans ce matériau. L'estimation précise de la valeur de l'énergie des phonons optiques de basse énergie est cruciale car les modèles des mobilités des porteurs basés sur l'interaction de Fröhlich présentent une dépendance en loi de puissance en fonction de l'énergie des phonons optiques LO [185].

3.4 Évolution de l'intensité et dynamique de luminescence

Dans cette partie, nous analysons le lien entre les deux composantes HE et BE, du spectre d'émission du monocristal de MAPI. La bande BE, particulièrement large et présentant un important décalage de Stokes, provient très probablement de niveaux de défauts.

3.4.1 Extinction de la luminescence

La figure III.8 montre, en bleu, l'intensité intégrée et normalisée de l'émission HE, et en rouge, celle de la raie BE (les détails de la déconvolution sont donnés dans l'annexe A).
L'intensité de PL du pic HE présente une évolution thermique non-monotone. Quand

on augmente la température, l'intensité de la PL du pic HE augmente d'abord et présente un maximum à 50 K, puis décroît. Ce comportement est connecté à l'extinction de la luminescence de la bande BE avec la température.

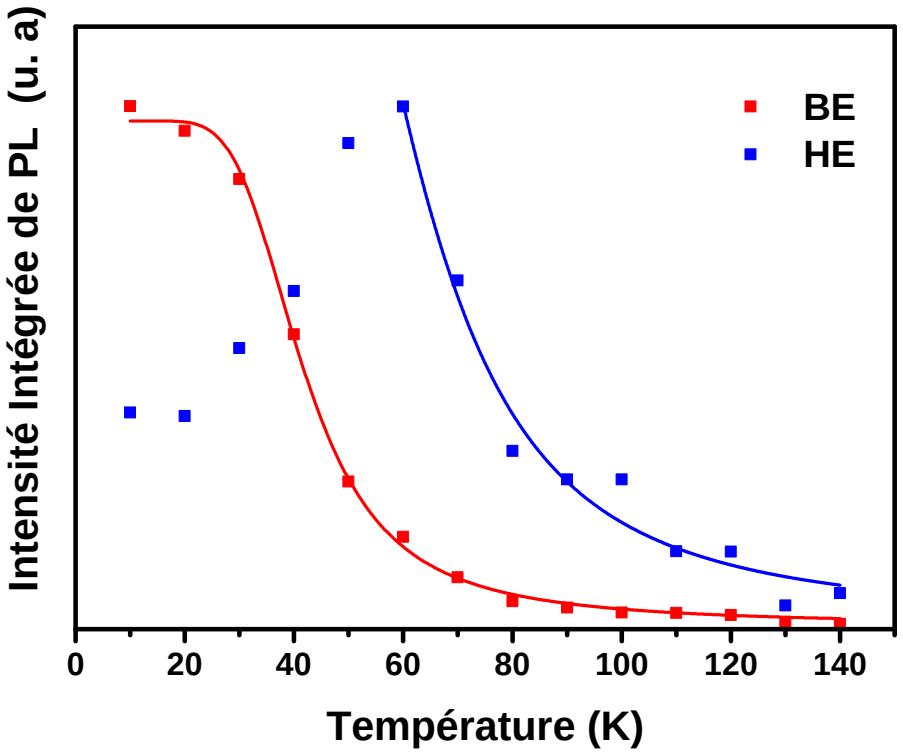


FIGURE III.8: PL intégrée en fonction de la température de l'émission HE (carrés bleus) et de la raie BE (carrés rouges). Les lignes continues (rouge et bleue) représentent des ajustements avec l'équation III.2.

L'évolution thermique des intensités des deux émissions montre donc un comportement corrélé. En effet, l'extinction de la PL de la bande de défauts BE est associée à l'augmentation de l'émission de l'exciton libre.

Le comportement thermique de l'intensité intégrée peut être décrit par la formule suivante, communément utilisée pour décrire l'extinction de la luminescence, liée à la compétition entre un processus radiatif et un processus non-radiatif thermiquement activé :

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + A\exp(\frac{-E_a}{K_B T})} \tag{III.2}$$

I_0 est l'intensité de PL à 0 K, E_a est l'énergie d'activation du processus non-radiatif à l'origine de l'extinction de la luminescence, et K_B la constante de Boltzmann.
Nous estimons l'énergie d'activation pour l'extinction de la bande à basse énergie à 19.9 ± 0.6 meV. Ce processus peut être associé au dépiégeage des charges avec la température. Cette valeur correspond approximativement à l'énergie séparant la bande BE de la bande HE.

Au-delà de 50 K, la raie à haute énergie, attribuée à l'émission de l'exciton libre (HE), s'éteint à son tour avec une énergie d'activation de 28.4 ± 0.6 meV. Ce processus est en grande partie associé à la dissociation de l'exciton libre et E_a constitue une estimation approximative de l'énergie de liaison de la paire excitonique dans la phase orthorhombique, à basse température. Cependant, en dehors de l'influence des états BE et du processus de dissociation de l'exciton, d'autres processus de recombinaison non-radiative peuvent aussi exister et ne sont pas pris en compte dans cette estimation. Cette valeur est relativement en bon accord avec des estimations basées sur l'ajustement des spectres d'absorption des films minces (15-30 meV) [145, 184, 186].

3.4.2 Dynamique de recombinaison

Afin d'explorer la dynamique de recombinaison des excitons, nous avons réalisé des mesures de photoluminescence résolue en temps.

La figure III.9 montre les dynamiques de décroissance de la PL des deux émissions HE et BE à 10 K. La raie HE présente une décroissance très rapide, non-exponentielle. Pour quantifier cette décroissance, nous définissons un temps caractéristique de décroissance τ, tel que $I(\tau) = \frac{I_0}{e}$. Avec cette définition, nous obtenons un temps caractéristique de 150 ps environ, pour la bande HE à 10 K. En comparaison, un temps caractéristique de décroissance rapide de quelques centaines de picosecondes a été rapporté pour l'émission de l'exciton libre dans le cas de monocristaux de $CsPbX_3$, (X=Cl, Br) [187, 188]. Par ailleurs, une décroissance non-exponentielle caractérisée par un temps d'environ 100 ps a été rapportée pour des monocristaux de PbI_2.

La recombinaison non-exponentielle et rapide de la raie HE peut résulter d'un processus de capture efficace des excitons libres par les pièges ou défauts. L'encart de la figure III.9 montre un temps de montée sur l'émission BE qui correspond à la décroissance rapide de l'émission de HE, ce qui renforce l'interprétation de piégeage rapide d'excitons libres sur des défauts.
La bande BE à 10 K possède un temps de décroissance plus long, à l'échelle nanoseconde et présente une dynamique de relaxation non-exponentielle.

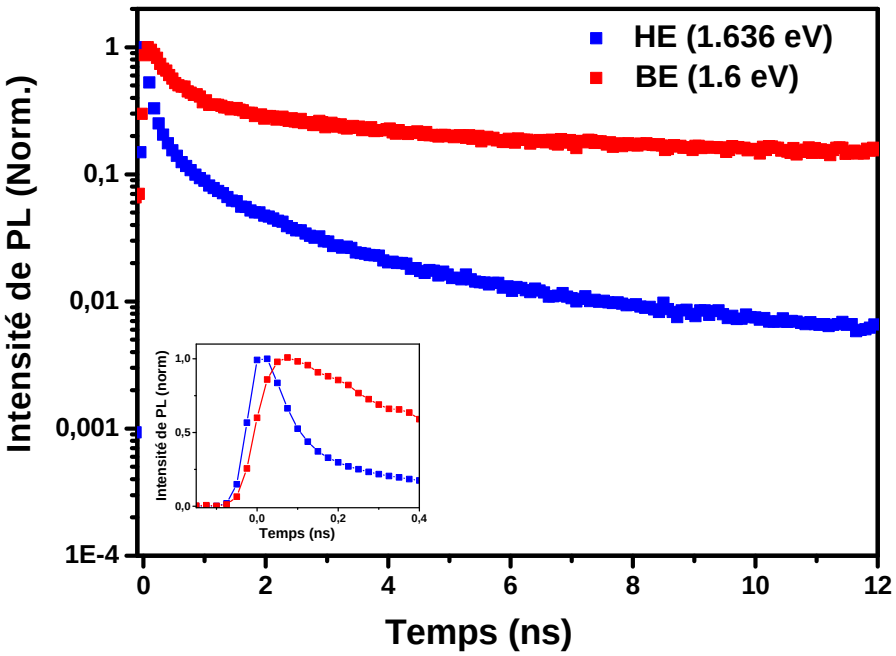


FIGURE III.9: PL résolue en temps de l'émission HE (en bleu) et BE (en rouge) à 10 K, en échelle logarithmique. Figure insérée : zoom sur les temps courts pour HE et BE en échelle linéaire.

3.5 Comparaison des propriétés optiques des monocristaux et de couches minces polycristallines de MAPI

Nous allons dans cette partie réaliser une étude comparative entre les propriétés optiques des films minces et celles des monocristaux de MAPI. Les films minces étant polycristallins et présentant une importante densité de défauts, une comparaison directe avec les monocristaux permet de souligner l'impact de la morphologie de ces couches sur les propriétés physiques.

La figure III.10 compare une carte de PL d'un film mince avec celle du monocristal de MAPI, en fonction de la température, entre 10 et 200 K. Les deux cartes sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, en particulier avec une densité de puissance équivalente.

Les spectres de PL des couches minces montrent des similarités avec ceux des monocristaux mais aussi des différences flagrantes, en particulier dans la phase orthorhombique en dessous de 150K.
Dans la phase tétragonale à haute température, l'émission du film mince, comme celle du monocristal, se compose d'une seule bande large. Cependant, la transition

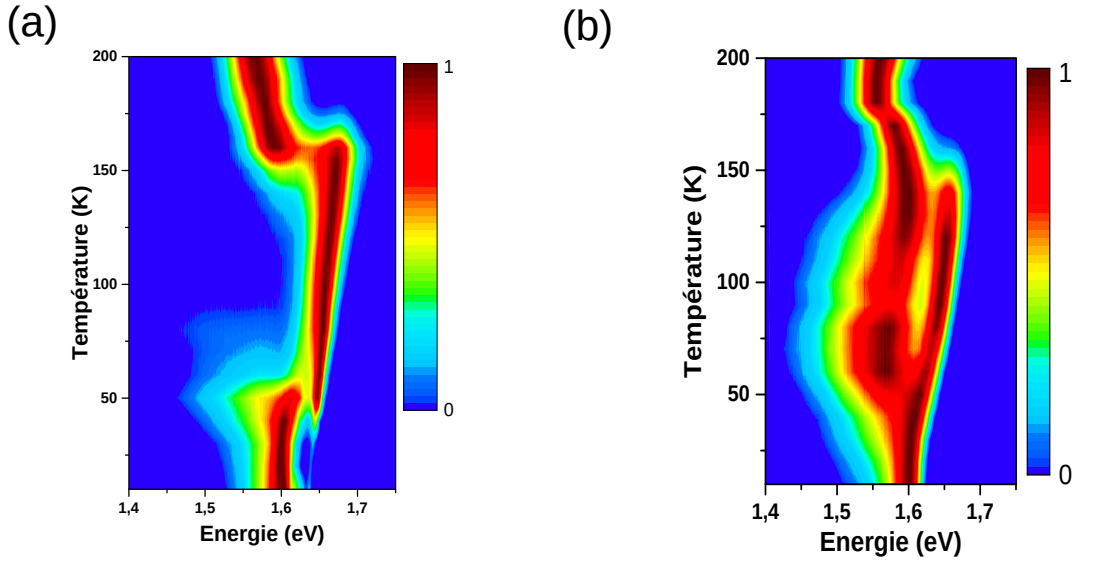


FIGURE III.10: Carte de PL en fonction de la température (a) d'un monocristal de MAPI et (b) d'un film mince de MAPI. Excitation avec un laser continu He-Cd à 325 nm.

de phase tétragonale-orthorhombique n'induit pas un décalage abrupte de l'émission pour les films minces, contrairement au cas des monocristaux : l'émission associée à la phase tétragonale semble au contraire se prolonger dans la phase orthorhombique.

La figure III.11 superpose les spectres de PL des films minces et des monocristaux. La luminescence des films minces se présente sous la forme d'une bande très large, multi-composante, avec une largeur à mi-hauteur de plusieurs centaines de meV à 10 K, qui présente peu de variation avec la température entre 10 et 100 K.

La superposition des spectres révèle une similarité frappante, en terme de position et de largeur, entre la bande d'émission observée sur les films minces et la bande à basse énergie observée sur les cristaux. En particulier, à 10 K, la bande BE du cristal, avec une position à 1.6 eV et une largeur à mi-hauteur de 60 meV environ, recouvre très bien l'émission des couches minces. Cette ressemblance est également confortée par les mesures de PL résolue en temps, comme le montre la figure III.12 : la décroissance temporelle des bandes centrées à 1.6 eV pour les cristaux et les couches minces présente des dynamiques similaires, avec des temps caractéristiques à l'échelle nanoseconde.

La différence majeure se situe au niveau de la raie de l'exciton libre, qui est totalement absente de l'émission des couches minces.

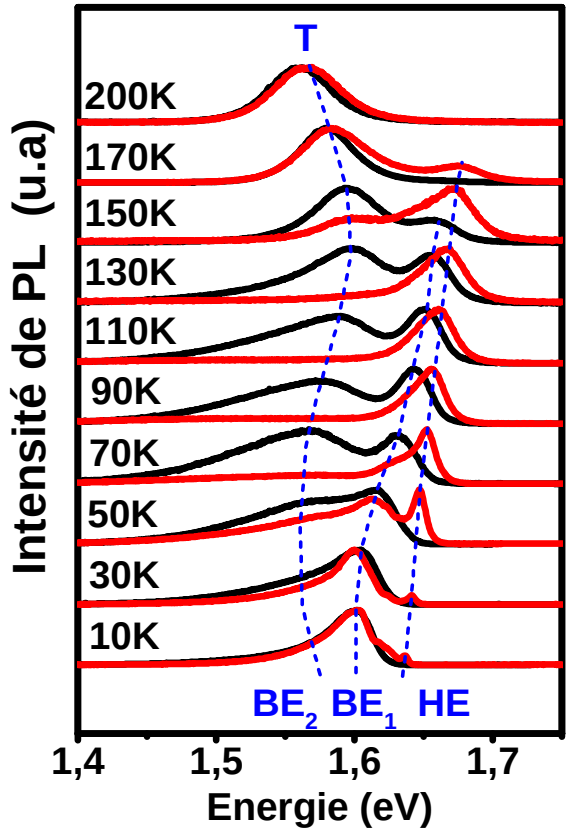
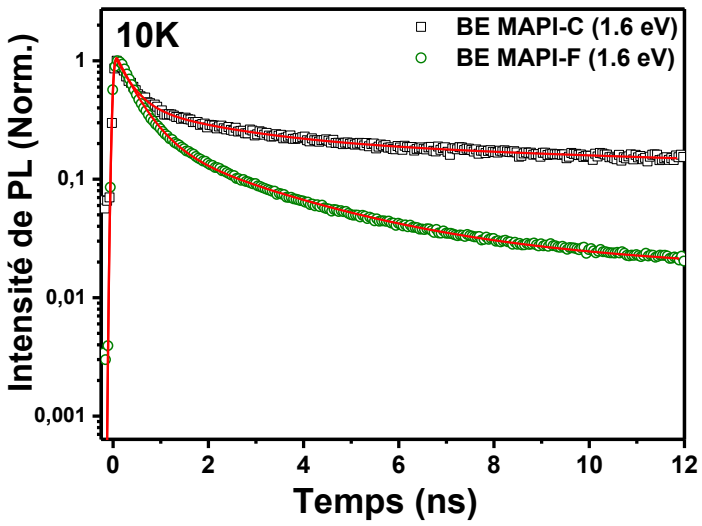


FIGURE III.11: Spectres normalisés des monocristaux (en rouge) et des films minces (en noir) de MAPI pour différentes températures.

La bande d'émission à basse énergie BE, qui est commune aux monocristaux et aux couches minces se décompose lorsque la température augmente en au moins deux bandes secondaires clairement discernables. Nous notons BE_1 et BE_2 ces deux composantes, comme le montre la figure III.11. La composante BE_1 a été attribuée auparavant à l'émission des excitons libres.

Des premières études semblaient indiquer que l'importance des effets excitoniques dans les pérovskites hybrides pouvait être fortement influencée par la morphologie des couches minces, avec en particulier une réduction des effets excitoniques dans les films très désordonnés, présentant des petits grains, sub-micrométriques [20, 21]. Cependant, des mesures de magnéto-absorption récentes [189] viennent contredire ces résultats et retrouvent une énergie de liaison de l'exciton de 16 meV, indépendamment



	t_1 (ns)	t_2 (ns)	t_3 (ns)
BE (cristal)	0.33	2.1	39
BE (film)	0.44	2.6	35

FIGURE III.12: PL résolue en temps à 10 K. Comparaison des décroissances temporelles de PL pour les bandes d'émission BE centrées à 1.6 eV pour un film mince de MAPI (BE-MAPI-F) et un monocristal (BE-MAPI-C). En rouge, le fit multiexponentiel. Les paramètres des fits sont reportés dans le tableau.

de la morphologie et des conditions de synthèse du matériau. Par ailleurs, notons qu'un pic associé à la résonance excitonique est clairement visible sur les spectres d'absorption à basse température des couches minces (Figure III.13).
Nous en concluons que l'absence de l'émission de l'exciton libre sur les spectres d'émission des films minces n'est pas liée à l'absence d'effets excitoniques mais est bien due à la présence d'une forte densité de défauts et au piégeage rapide de l'exciton libre.

3.6 Nature des états de défauts

Dans le but de mieux évaluer et comprendre la nature de ces états de piégeage présents dans MAPI, nous avons étudié la dépendance en densité de puissance de l'excitation laser des spectres de PL dans la phase orthorhombique, en particulier à 10 K et 50 K. Les résultats de ces expériences sont représentés pour des densités de puissance allant de 0.1 $nJ.cm^{-2}$ à 1000 $nJ.cm^{-2}$, sur les cristaux (figure III.14) et sur les films minces (figure III.15).

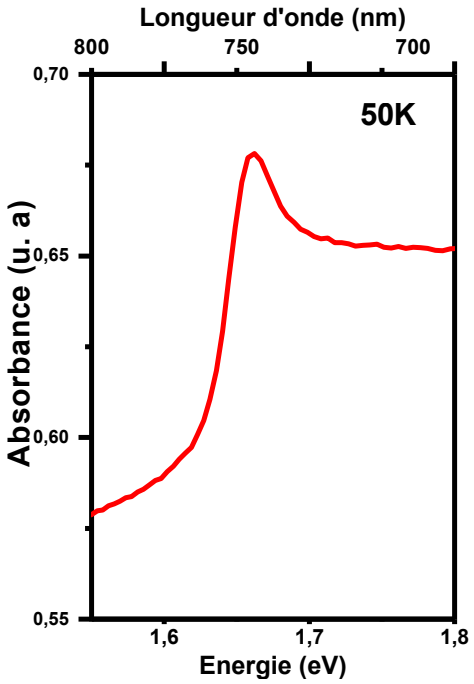


FIGURE III.13: Spectre d'absorption d'un film mince de $CH_3NH_3PbI_3$ à 50 K.

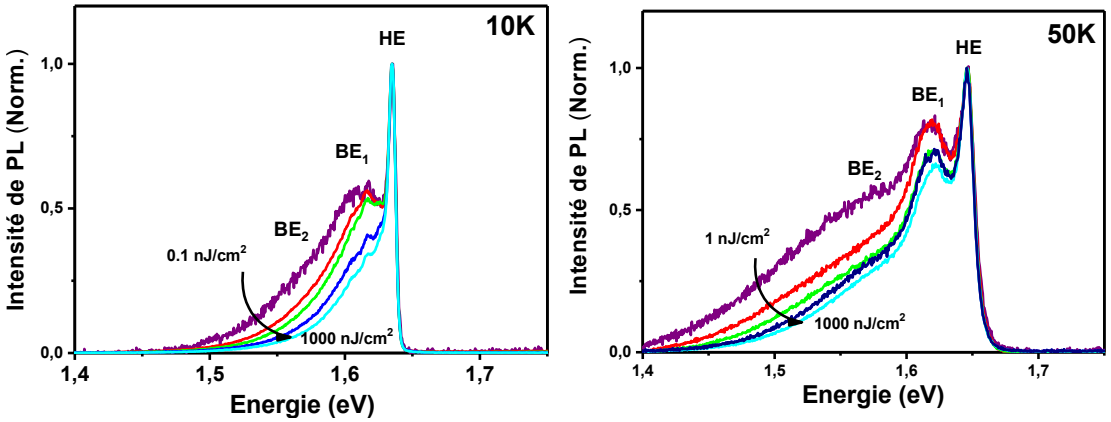


FIGURE III.14: Dépendance de la PL du monocristal de MAPI en fonction de la densité de puissance de l'excitation laser à 10 K et 50 K. Les courbes sont normalisées sur HE.

A forte intensité, la bande d'émission de l'exciton libre domine clairement le spectre du cristal et se maintient en position et largeur (figure III.14).

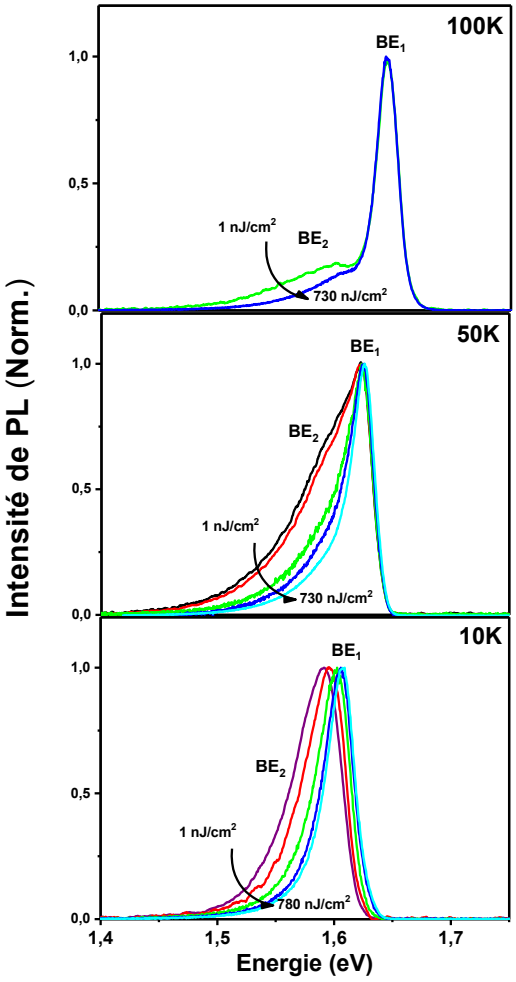


FIGURE III.15: Dépendance des spectres de PL d'un film mince de MAPI en fonction de la densité de puissance de l'excitation laser pour quelques températures dans la phase orthorhombique. Les courbes sont normalisées sur BE_1.

3.6.1 Origine de la bande BE_2

Nous remarquons sur les spectres de la figure III.14 que la bande BE_2 présente une décroissance relative par rapport à la bande BE_1, compatible avec une saturation de la bande de défauts et se décale vers les hautes énergies.
Ce décalage progressif a conduit Kong et al. [159] à attribuer cette bande à une recombinaison de type donneur-accepteur.

Cependant, on remarque que la bande BE_2 s'avère être bien plus importante sur les spectres des films minces et semble s'étendre jusqu'à la phase tétragonale à haute température, dont le pic de PL est noté T. Cette observation suggère que

la bande BE_2 est probablement associée à des inclusions de la phase tétragonale dans la phase orthorhombique à basse température, suite à une transition de phase incomplète, en accord avec plusieurs études précédentes sur l'émission des couches minces [24, 158, 159].

Une étude précédente sur les monocristaux de MAPI ne mentionne pas de luminescence liée à la présence d'inclusions de la phase tétragonale, toutefois la présence de diffusion diffuse et de désordre est observée à basse température en diffraction X, et pourrait correspondre à l'existence de ces domaines de phase [88]. Dans notre étude, l'émission de ces inclusions, BE_2, bien que faible, est bien présente entre 60 et 130 K sur les spectres des cristaux. Des inclusions des domaines tétragonaux dans la phase orthorhombique sont donc susceptibles d'exister dans les monocristaux. Les mesures de PL que nous avons faites sur différents points d'un cristal montrent une présence prononcée de la composante BE_2 en certains points plus que d'autres, points correspondant à des imperfections et inhomogénéités locales du monocristal. Ces imperfections se comportent vraisemblablement comme des centres de nucléation, pouvant stabiliser la phase haute température par des contraintes mécaniques [190].

Récemment, Li et al. ont également montré la présence de ces inclusions dans des microplatelets par des mesures de diffraction d'électrons et de photoluminescence [191].

Nous reviendrons largement dans le paragraphe 4 de ce chapitre sur la présence d'inclusions tétragonales dans la phase orthorhombique, lors de l'étude précise de l'impact de la transition de phase tétragonale/orthorhombique sur les propriétés optiques de MAPI.

3.6.2 Origine de la bande BE_1

Regardons maintenant les propriétés de la bande BE_1. Sur les spectres de PL réalisés sur les monocristaux (figure III.11), cette bande légèrement décalée vers les basses énergies par rapport au pic HE, suit bien le déplacement de ce dernier en fonction de la température entre 10 et 150 K, et disparait complètement suite à la transition de phase orthorhombique-tétragonale. De plus, contrairement à BE_2, la composante BE_1 semble bien maintenir sa position en énergie sous une excitation élevée. Sur le spectre correspondant à 50 K (figure III.14), BE_1 est nettement présente à 1.619 eV.

Dans le cas des couches minces, même à haute fluence, l'émission de l'exciton libre reste toujours indiscernable et la bande BE_1 domine les spectres d'émission (Figure III.15).

Dans la littérature, la raie BE_1 a parfois été attribuée à l'émission des excitons libres. La comparaison avec la luminescence des monocristaux permet d'exclure cette interprétation et d'assigner cette composante à l'émission de défauts, plus précisément d'excitons liés.
Nous remarquons cependant que l'émission BE_1 est bien plus large que l'émission de l'exciton libre. Or, en général, les excitons liés à des états donneurs ou accepteurs peu profonds produisent des raies d'émission très fines. Une origine possible pour cette bande BE_1 pourrait être liée aux effets polaroniques.

Un couplage fort entre les porteurs de charge et les vibrations du réseau peut conduire à leur immobilisation ou self-trapping. Ce phénomène se traduit par l'apparition dans le spectre de PL de bandes larges, présentant un décalage de Stokes (Stokes-Shift) et se produit sur des échelles de temps picoseconde ou même subpicoseconde [192]. Ce phénomène est observé pour des halogénures alcalins et des halogénures de plomb [192, 193], et pourrait expliquer l'émission de lumière blanche observée pour certaines pérovskites bidimensionnelles [194, 195].

Les effets polaroniques, récemment étudiés dans les pérovskites hybrides, pourraient provenir des mouvements collectifs de réorientation des cations organiques MA, avec leurs dipôles associés [158, 196]. De plus, ce processus peut être assisté par la présence de désordre, de défauts dans la pérovskite [197]. Par conséquent, les excitons pourraient être piégés sur la surface ou les interfaces entre les grains de la structure, étant donné qu'à ces endroits la réorientation du cation MA ainsi que la déformation du réseau cristallin pourraient être facilitées, comme aussi suggéré par Wu et ses co-auteurs [198].

Les couches minces ont généralement une structure granulaire avec une taille moyenne sub-micrométrique des grains. Nous supposons que le piégeage des excitons et leur immobilisation aux interfaces, sont des processus suffisamment rapides et efficaces pour empêcher l'observation d'une émission d'excitons libres, même pour des fluences d'excitation laser très élevées. Alors que dans les cristaux millimétriques, présentant de larges domaines monocristallins, une fraction importante des excitons diffuse et se recombine dans le volume du matériau.

La formation des états de piégeage au niveau des interfaces peut expliquer également la similarité entre la bande d'émission BE sur les spectres des films et des cristaux. En effet, dû au large coefficient d'absorption de MAPI, autour de 10^5 cm^{-1} pour une excitation à 400 nm [199], la profondeur de pénétration de la lumière est d'environ 100 nm. Par suite, la luminescence reste particulièrement sensible aux états de surface malgré la grande taille du cristal en question. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné, les cristaux présentent des inhomogénéités locales et des défauts, ce qui est reflété par les variations de l'intensité du pic de l'exciton libre comparée

à celle de la bande de défauts en certains points du cristal. Mais, malgré cela, les cristaux présentent de larges surfaces propres et lisses, donnant accès aux propriétés de luminescence intrinsèques de la pérovskite MAPI.

3.7 Conclusion

L'étude de l'émission des monocristaux de MAPI à basse température nous a permis d'identifier pour la première fois l'émission de l'exciton libre. Cette émission se présente sous la forme d'une raie fine de largeur à mi-hauteur de 5 meV à 10 K. L'analyse de l'évolution thermique de cette raie nous a permis de démontrer un élargissement homogène très important associé à l'interaction de type Fröhlich avec les phonons optiques LO. Nous avons par ailleurs étudié les dynamiques de recombinaison du matériau par des mesures de PL résolue en temps. L'émission HE présente une décroissance non-exponentielle avec un temps caractéristique à l'échelle sub-nanoseconde, dominée par une relaxation rapide vers des états de piégeage.

Par comparaison, l'émission des excitons libres est absente sur les spectres des films minces même pour des fluences d'excitation élevées. Les bandes à basse énergie des spectres de PL des films et des monocristaux sont très similaires en terme de position, largeur, dépendance en fluence et dynamique de recombinaison. Elles sont probablement associées à la formation d'excitons piégés aux interfaces du matériau. Ces résultats soulignent l'importance d'étudier les monocristaux de pérovskite pour accéder aux propriétés intrinsèques des pérovskites 3D.

4 Impact de la transition de phase tétragonale-orthorhombique sur les propriétés optiques du matériau

Cette partie est dédiée à l'étude de la transition de phase tétragonale-orthorhombique et à son impact sur les propriétés optiques de MAPI.

MAPI présente deux transitions de phase bien connues et répertoriées dans la littérature. Le matériau adopte une structure de symétrie cubique à haute température pour $T \geq 330$ K. Pour $T \leq 330$ K, il connait une transition vers la phase tétragonale [35, 167]. En diminuant davantage la température, le système évolue vers une phase orthorhombique vers 160 K [35]. Ces transitions de phase peuvent engendrer des modifications significatives des propriétés optiques et électroniques du matériau, [96] et par la suite, influencer le fonctionnement des dispositifs [200].

En particulier, la transition tétragonale-orthorhombique provoque des changements substantiels au niveau des propriétés optoélectroniques du matériau, comme précédemment évoqué, avec notamment un changement du gap estimé à environ 100 meV et probablement une modification des propriétés excitoniques [88, 105, 162].

Elle peut avoir des répercussions sur les applications [201, 202] : une transition de phase incomplète peut entraîner la présence d'inclusions orthorhombiques dans la phase tétragonale. L'énergie de liaison de l'exciton étant plus grande dans la phase orthorhombique que dans la phase tétragonale, la présence d'inclusions orthorhombiques peut nuire à la séparation efficace des charges dans les dispositifs photovoltaïques.
Il est à noter que des études théoriques récentes suggèrent que différentes phases cristallines de $CH_3NH_3PbI_3$ pourraient être stabilisées sous l'effet de contraintes mécaniques [190,203]. Une ingénierie des contraintes pourrait être alors une stratégie efficace pour faire émerger de nouvelles propriétés photophysiques du matériau [204, 205].
Par ailleurs, des cellules solaires flexibles à base de pérovskite pourront être utilisées dans une variété d'applications, dont certaines s'effectueront à des températures très basses comme les applications aérospatiales et les satellites [206].

D'un point de vue fondamental, le mécanisme de la transition de phase et les relations complexes entre changement de structure et propriétés optiques et électroniques ne sont pas encore très bien établies. Pour ces raisons, une meilleure description des effets de la transition tétragonale-orthorhombique sur les propriétés optiques est nécessaire. Nous allons étudier dans cette partie l'impact de la transition de phase sur les propriétés de MAPI par des mesures de spectroscopie d'absorption, de photoluminescence continue et résolue en temps, en fonction de la température. A nouveau, nous ferons une comparaison systématique entre monocristaux et couches minces afin de discerner les propriétés intrinsèques et l'impact de la morphologie.

4.1 Étude de la transition de phase en absorption sur les films minces

Nous avons suivi en fonction de la température l'évolution des spectres d'absorption des films minces de $CH_3NH_3PbI_3$ aux environs de la transition de phase. Les spectres ont été mesurés avec une vitesse de scan de 1 $K.min^{-1}$, en chauffant et en refroidissant le matériau, afin de déterminer finement les variations des spectres (figure III.16).
En chauffant le système, vers 157 K, une seconde contribution au spectre d'absorption apparaît à 1.6 eV tandis que la résonance excitonique de la phase orthorhombique persiste à 1.7 eV. Ce second pic dénote l'apparition de la phase tétragonale. Il est décalé d'environ 100 meV par rapport au pic de la phase orthorhombique, ce qui est en bon accord avec des résultats de la littérature [24,88]. Cette coexistence des deux phases a été également rapportée sur d'autres couches minces de $CH_3NH_3PbI_3$ et des couches de $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ [23, 24].

Les mesures d'absorption en température permettent d'observer un cycle d'hystérésis avec une largeur d'à peu près 8 K, comme le montre la figure III.17. Nous avons réalisé ces mesures à une énergie de 1.65 eV, qui correspond à la position en énergie

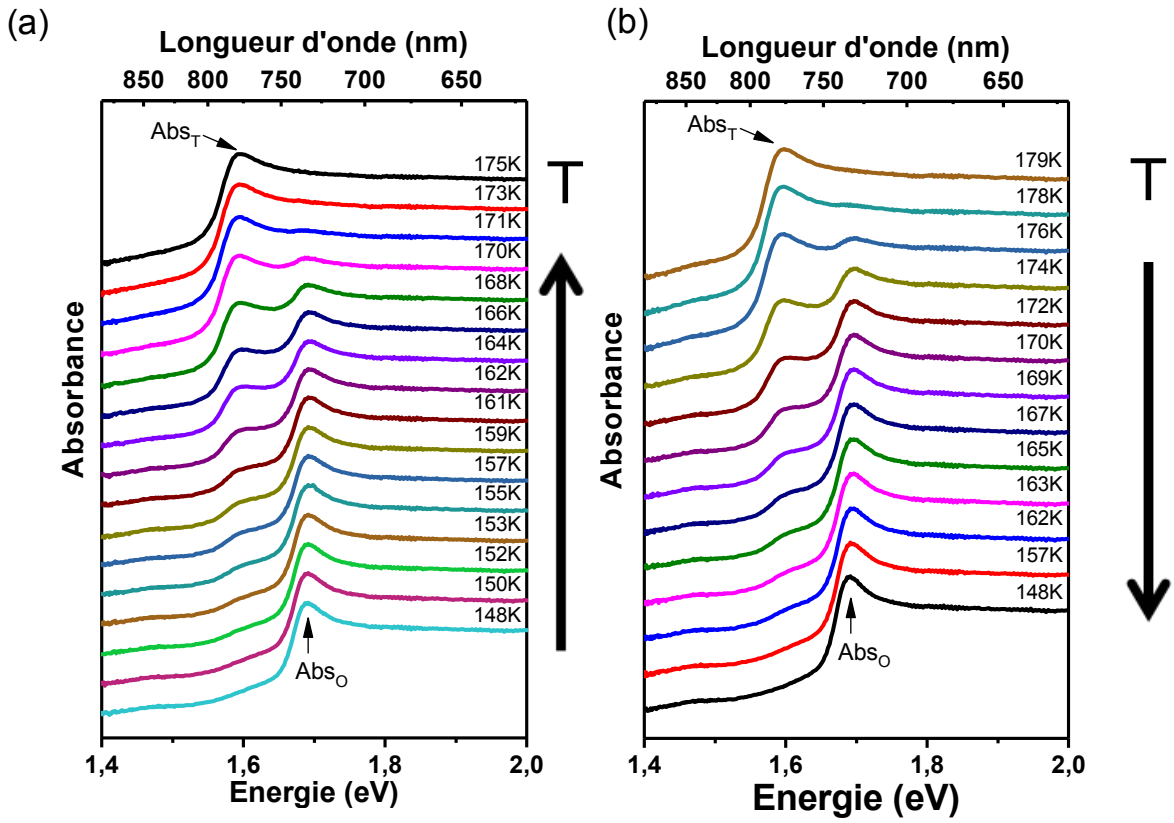


FIGURE III.16: Spectres d'absorption réalisés pour des films minces de $CH_3NH_3PbI_3$ à différentes températures autour de la transition de phase orthorhombique-tétragonale, en chauffant (a) et en refroidissant (b) avec une vitesse de 1 K.min^{-1}

du pic d'absorption de la phase orthorhombique, et ceci à 2 vitesses différentes de scan : 1 K.min^{-1} et 5 K.min^{-1} et observé la même largeur. Nous n'observons donc pas d'impact de la cinétique sur la largeur du cycle d'hystérésis.

4.2 Comparaison des spectres d'absorption et de PL pour des films minces

Nous comparons, sur la figure III.18, les spectres d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) d'un film de $CH_3NH_3PbI_3$ pour différentes températures. Nous remarquons que, lorsqu'on descend en température, l'apparition d'une double structure sur le spectre d'absorption à 165 K n'est pas corrélée avec l'apparition de deux pics de luminescence. En effet, alors que deux pics d'absorption sont observés, une seule raie est visible sur le spectre de PL (PL-T), qui se trouve près du pic d'absorption à basse énergie, à 1.58 eV, correspondant à la phase tétragonale.

A approximativement 150 K, lorsque seul le pic de la phase orthorhombique apparaît sur le spectre d'absorption, un pic de luminescence apparaît près du bord d'absorption, correspondant à la luminescence de la phase orthorhombique (PL-O).

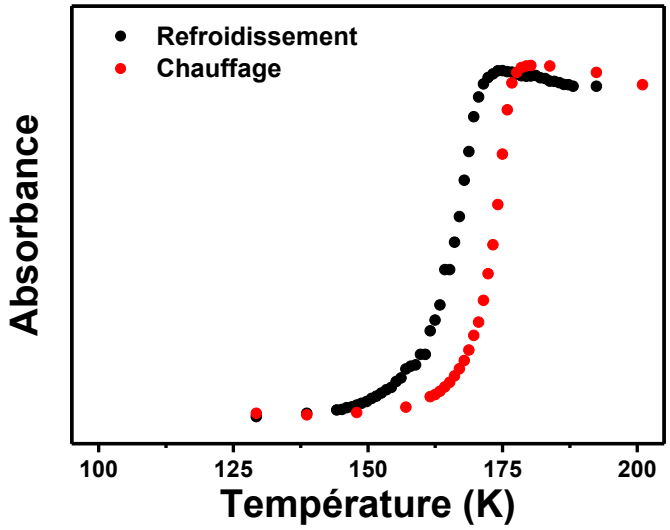


FIGURE III.17: Absorbance mesurée à 1.65 eV en fonction de la température sur des films de $CH_3NH_3PbI_3$; en rouge en chauffant et en noir en refroidissant.

Cependant, l'émission de la bande PL-T est encore intense à des températures en-dessous de la température critique. Cette observation confirme l'existence d'inclusions de la phase tétragonale à basse température et un transfert de la luminescence de la phase orthorhombique à la phase tétragonale présentant une énergie de gap plus faible. [24, 163]. Bien que trop petites pour être détectables sur le spectre d'absorption, les inclusions de la phase tétragonale produisent une émission de PL intense, ce qui suggère qu'elles agissent comme des centres de recombinaison très efficaces [24].

4.3 Cycle d'hystérésis mesuré en photoluminescence

A cause du coefficient d'absorption très élevé, de l'ordre de 10^4 à 10^5 cm^{-1} [199], l'absorption des monocristaux ne peut pas être mesurée en transmission. Par contre, la transition de phase peut être suivie par la mesure de la PL associée à chaque phase cristalline.

Nous définissons la quantité n par le ratio entre l'intensité de l'émission de la phase tétragonale et l'intensité de la PL globale, qui est la somme des intensités de l'émission de chaque phase :

$$n = \frac{I_{PL-T}}{(I_{PL-T} + I_{PL-O})} \tag{III.3}$$

La figure III.19 présente cette quantité n dans le cas des films minces. Le cycle d'hystérésis extrait des mesures de photoluminescence semble s'étirer du côté basse température par rapport à celui observé en absorption. Ceci révèle une transition

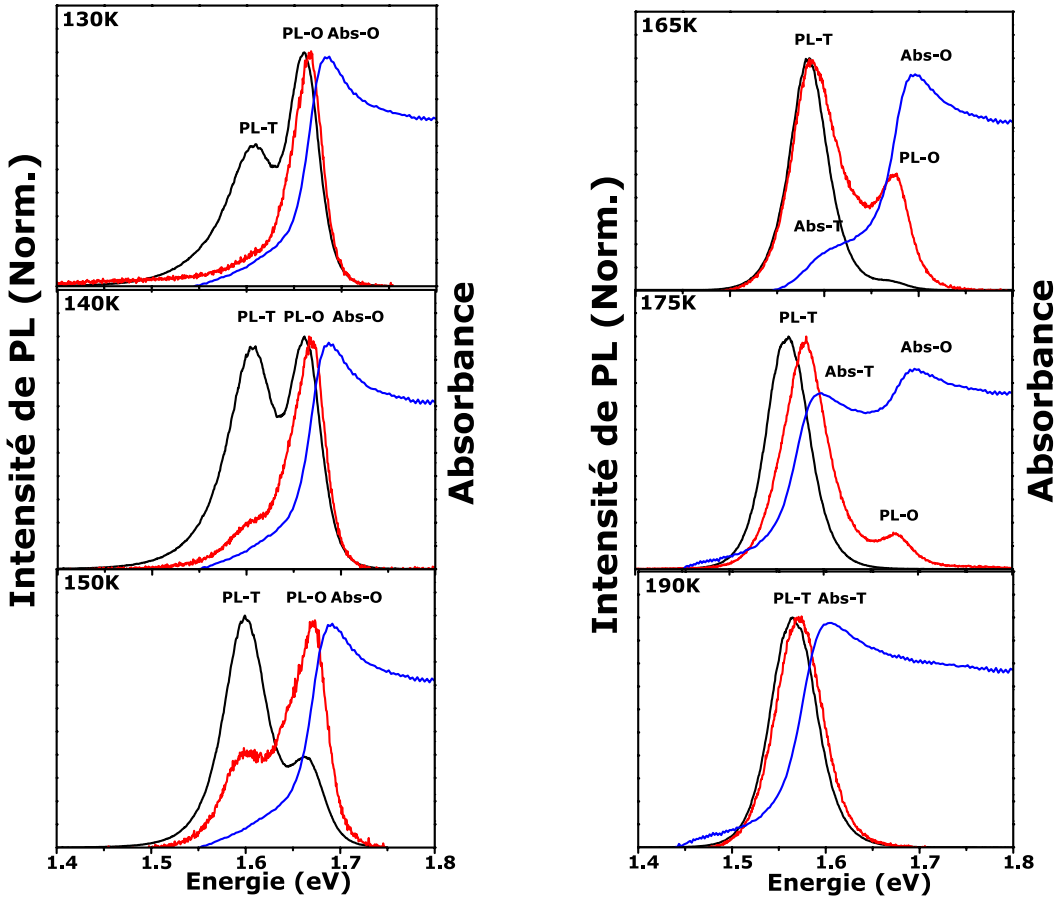


FIGURE III.18: Spectres de PL pour les couches minces (ligne noire) et cristaux (ligne rouge) de MAPI et d'absorbance des couches minces (ligne bleu) superposés à différentes températures

de phase incomplète et l'existence d'une fraction résiduelle du matériau restant dans la phase tétragonale en-dessous de la température critique. De plus, les inclusions contribuent à une part importante de la luminescence du matériau, même à 100 K où la quantité n vaut environ 0.5.

Les spectres de luminescence des cristaux de MAPI aux environs de la transition de phase sont également représentés sur la figure III.18 (spectres rouges). Dans la gamme de température de la transition, l'émission de PL des monocristaux présente deux bandes associées aux deux phases cristallographiques. En dessous de la transition, contrairement aux couches minces, l'émission est dominée par la bande PL-O. La quantité n calculée pour les monocristaux est représentée sur la figure III.20 en fonction de la température. L'émission des cristaux présente un cycle d'hystérésis beaucoup plus large, avec une largeur d'environ 35K.

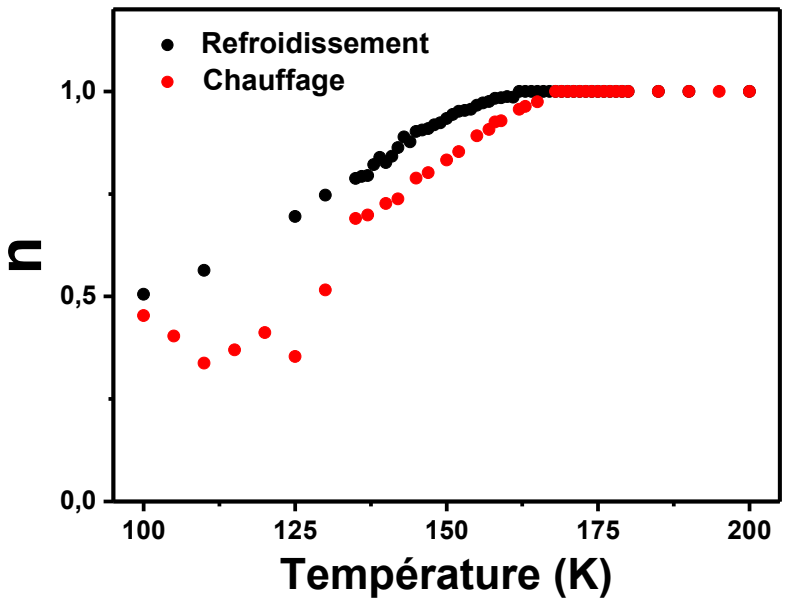


FIGURE III.19: Ratio de la PL, défini par l'équation (III.3), pour des films minces de MAPI, en montée et descente de la température

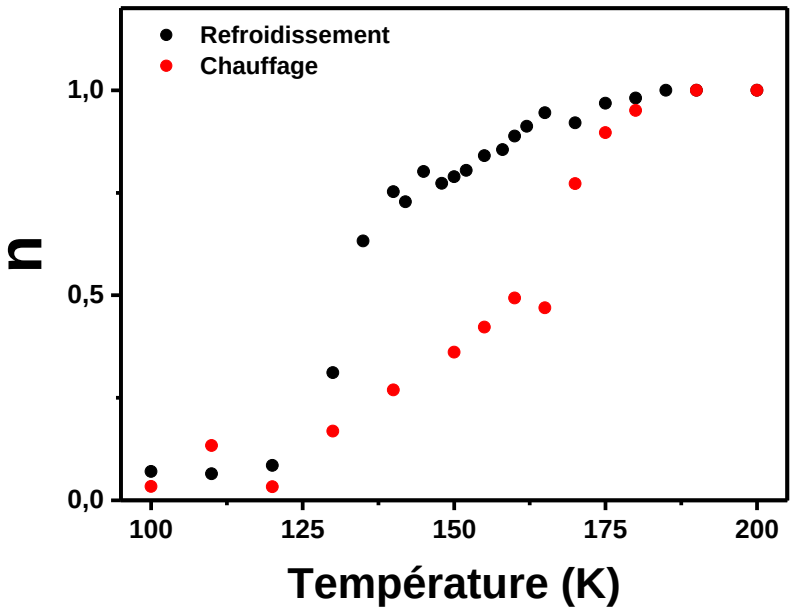


FIGURE III.20: Ratio de la PL, défini par l'équation (III.3), pour des monocristaux de MAPI, en montée et descente de la température

Contrairement au cas des films, la quantité n est très proche de zéro à 100 K. Le spectre de PL, pour des températures inférieures à celle de la transition de phase, provient donc essentiellement de la phase orthorhombique. Par conséquent, la fraction résiduelle du matériau restant dans la phase tétragonale en dessous de la température critique est bien plus faible pour le composé monocristallin que dans les couches minces.
La différence entre les observations réalisées sur couches minces et monocristaux peut être comprise comme suit : dans une couche mince polycristalline, la luminescence de la phase orthorhombique peut toujours être transférée vers une inclusion de phase tétragonale voisine. Alors que, dans le cas d'un monocristal, la transition de phase engendre la nucléation et la croissance de larges domaines, macroscopiques, orthorhombique et tétragonal, dont la luminescence est mesurée séparément à la transition de phase.

Ce transfert d'excitation de la phase orthorhombique à la phase tétragonale est également détectable sur les dynamiques temporelles des deux émissions. La figure III.21(a) montre une décroissance temporelle de PL des bandes PL-T et PL-O, sur un film mince pour des températures inférieures à celle de la transition de phase. Nous observons l'existence d'un temps de montée sur la dynamique de la bande PL-T, estimé à 500 ps, associé au transfert d'excitation. Ce temps de montée disparaît au-dessus de la transition de phase (Figure III.21(b)). Des contradictions existent

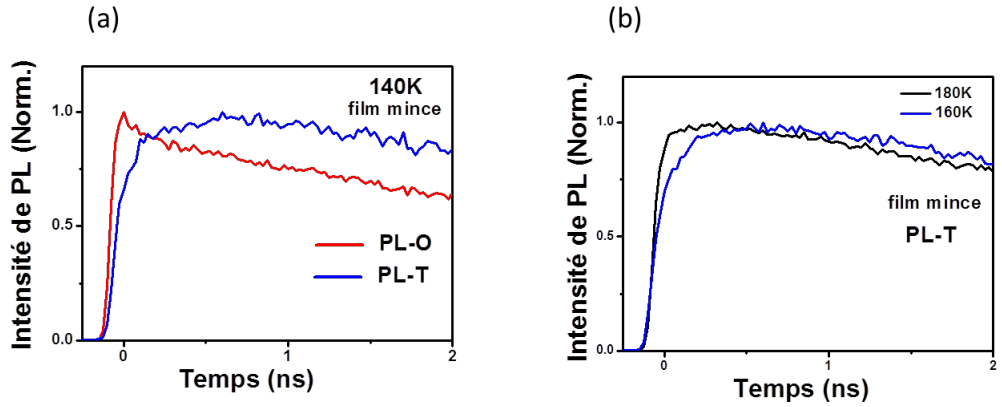


FIGURE III.21: (a) Décroissance de la PL associée à PL-O (courbe rouge) et à PL-T (courbe bleue) sur un film mince de MAPI à 140 K. (b) Décroissance de la PL sondée au niveau de la bande PL-T sur une couche mince à 160 K et 180K

dans la littérature en ce qui concerne le comportement hystérétique lié à la transition orthorhombique-tétragonale. La plupart des études rapporte l'existence d'un comportement hystérétique à la fois sur les films et les cristaux, avec des désaccords sur la largeur du cycle d'hystérésis.

Concernant les cristaux, un cycle d'hystérésis de quelques Kelvin a été montré sur les propriétés diélectriques [96]. C. Stoumpos et al. [35] ont également observé un cycle d'hystérésis par des mesures de résistivité, mais qui s'étend sur une largeur de 30 K. Toutefois, des mesures précédentes de diffraction X et de photoluminescence effectuées sur des monocristaux ne montrent aucun cycle d'hystérésis, mais un changement abrupt au niveau de la transition de phase [88].
Sur les films, C. Wehrenfennig et ses co-auteurs ont observé un cycle d'hystérésis très important de 40 K de largeur, sur des spectres d'absorption de film mince de $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ [24]. Alors qu'une étude récente d'ellipsométrie, en fonction de la température, a montré l'existence d'un cycle d'hystérésis sur les valeurs psi (ψ) et delta (Δ) d'une largeur de l'ordre de 10K [207]. Récemment, Li et al. ont observé que la température critique décroît avec l'épaisseur de microplatelets de MAPI [191]. Ainsi, les propriétés de la transition de phase présentent une certaine variabilité avec les échantillons et dépendent probablement de différents facteurs comme la morphologie, la taille des grains ou la nature du substrat, probablement à cause de l'effet du stress mécanique. On remarque que des différences de comportement hystérétique ont également été observées entre les couches minces et les cristaux pour les pérovskites hybrides 2D [208].

4.4 Caractéristiques de l'émission autour de la transition de phase

Pour aller plus loin dans l'analyse de la transition de phase, nous avons réalisé des spectres de PL et d'absorption en fonction de la température avec une plus grande résolution autour de la transition de phase.
La figure III.22 montre l'évolution des positions des raies d'émission PL-O et PL-T, sur les films minces et les cristaux, aussi bien que celles des deux pics excitoniques d'absorption sur les films minces, entre 100 et 200 K, en fonction de la température, en chauffant le système avec une vitesse de 1 $K.min^{-1}$.

Au-dessus de la température de la transition de phase, l'émission de la phase tétragonale PL-T suit le bord d'absorption et se décale vers les grandes énergies quand la température augmente, comme précédemment observé. En dessous de la transition de phase, à environ 175 K, on remarque une inversion de ce décalage avec la température sur l'émission PL-T entre 120 et 175K, mais aussi de manière un peu moins marquée, sur la bande PL-O mesurée sur les couches minces. Cette inversion du décalage en température n'est pas visible sur le pic d'absorption de la phase orthorhombique (Abs-O) mais l'analyse fine des spectres montre qu'il est mesurable sur le pic associé à l'absorption de la phase tétragonale (Abs-T).
Sur les couches minces, l'énergie de l'émission PL-T décroit d'approximativement 1.608 eV à 130K à 1.56 eV à 175K. Ce comportement pourrait être associé au changement progressif de taille des domaines de phase tétragonale. Si nous supposons des inclusions de taille nanométrique à basse température, alors un effet de confinement quantique pourrait induire un décalage vers les grandes énergies. Alternativement, cette inversion du décalage pourrait provenir d'une modulation du gap des inclu-

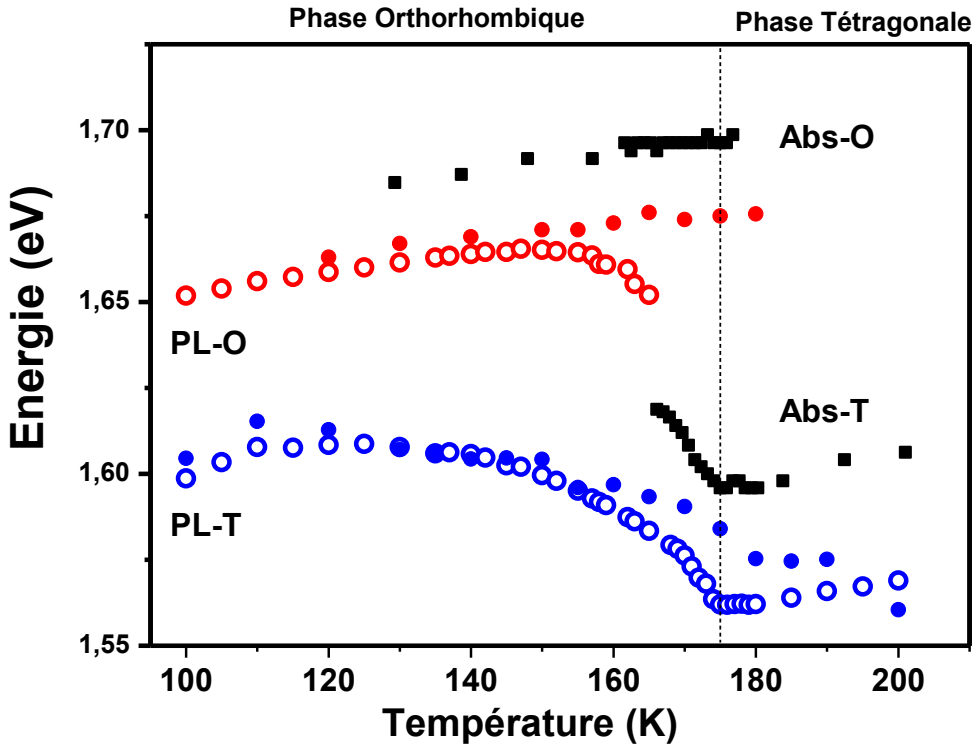


FIGURE III.22: Position des différents pics d'émission sur des films minces (cercles vides) et des monocristaux (cercles pleins) de MAPI, et des pics d'absorption (carrés noirs) sur des films minces entre 100 et 200K. Les mesures sont réalisées lors d'une montée en température avec une vitesse de 1 K.min^{-1}. La ligne pointillée verticale indique la température de la transition de phase.

sions à cause du stress mécanique lié à la coexistence des deux phases. L'inversion du décalage des émissions commence avant qu'on puisse détecter la résonance excitonique de la phase tétragonale sur le spectre d'absorption. Ce fait montre que les domaines de phase tétragonale commencent à grandir à une température approximative de 120 K, bien en-dessous de la transition de phase. Ce phénomène influence aussi l'émission PL-O qui présente également une inversion du décalage en température entre 140 K et 165 K. Cette observation est peut-être due à une augmentation de la réabsorption de l'émission de la phase orthorhombique par les domaines de phase tétragonale au fur et à mesure de leur croissance.

L'ensemble de ces résultats suggèrent l'existence d'une région pré-transitionnelle de la transition de phase avec des effets précurseurs qui influencent les propriétés optiques de MAPI. Des effets précurseurs ont été observés en dessous de la température critique, à partir d'approximativement 100 K, en calorimétrie, et ont été associés à la libération progressive des mouvements de réorientation du cation MA [96, 209]. Nous

suggérons que ce désordre dynamique partiel observé dans la phase orthorhombique est lié aux inclusions de phase tétragonale.

Nous avons également étudié l'évolution de la largeur à mi-hauteur (LMH) en fonction de la température pour les différents pics observés. Les valeurs sont reportées sur la figure III.23a. De 100 à 170 K, gamme de température correspondant à la région pré-transitionnelle, nous observons un rétrécissement inattendu de l'émission associée aux inclusions tétragonales, PL-T, en fonction de la température. Au-dessus de la transition de phase, le spectre d'émission présente un élargissement normal avec la température. L'intensité du pic PL-T montre également un comportement anormal : elle augmente dans la phase pré-transitionnelle, atteint un maximum à la température de la transition de phase, puis diminue d'une manière habituelle après la transition, comme l'illustre la figure III.23b.

4.5 Dynamique de l'émission de PL

Les mesures de photoluminescence résolue en temps mettent également en évidence un comportement critique à la transition. La figure III.24a présente la décroissance de l'émission du pic PL-T pour différentes températures, de part et d'autre de la transition de phase. Les dynamiques ont été ajustées avec deux exponentielles. Les durées de vie obtenues par l'ajustement sont reportées dans la table III.1, leur évolution en fonction de la température est représentée sur la figure III.24b.

TABLE III.1: Constantes de temps caractéristiques des décroissances temporelles de PL-T pour différentes températures

Température (K)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
100K	3.0	34
140K	3.3	23.6
150K	3.4	20.3
160K	3.3	16.7
180K	3	11.9
190K	3.4	15.9
230K	4.8	21.8
260K	5.7	27.1
290K	5.6	35.1

Pour des températures inférieures à celle de la transition de phase, les durées de vie diminuent avec la température jusqu'à atteindre un minimum à la température critique. Au-delà de cette température, on observe une augmentation des durées de vie. Ce comportement d'inversion au niveau de la transition de phase indique un changement du mécanisme de recombinaison à la transition.

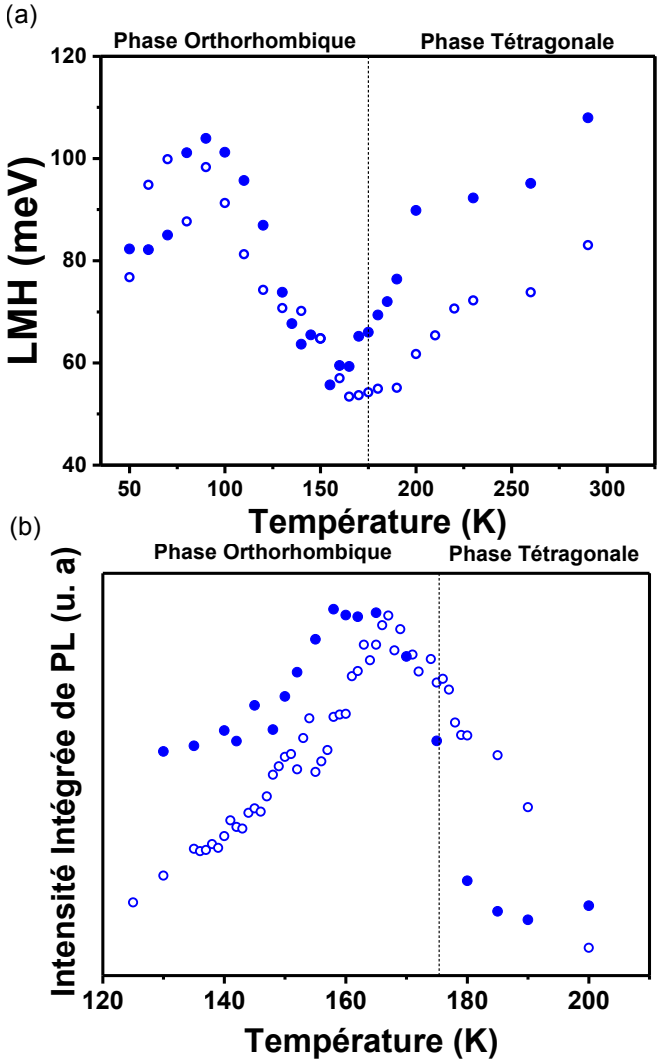


FIGURE III.23: (a) Largeur à mi-hauteur en fonction de la température entre 50 K et 300 K et (b) intensité intégrée en fonction de la température entre 120 et 200 K (descente en température) de l'émission PL-T pour des monocristaux (cercles pleins) et des films minces (cercles vides) de MAPI.

Nous pouvons comprendre l'ensemble de ces observations avec le scénario suivant : dans la phase orthorhombique à basse température, des inclusions de phase tétragonale, désordonnées, de différentes tailles, probablement sub-micrométriques, et de positions différentes, existent au sein de larges domaines cristallins orthorhombiques. Ces inclusions, comme déjà discuté, se comportent comme des pièges pour les porteurs de charges, qui se recombinent alors en produisant une émission large inhomogène.

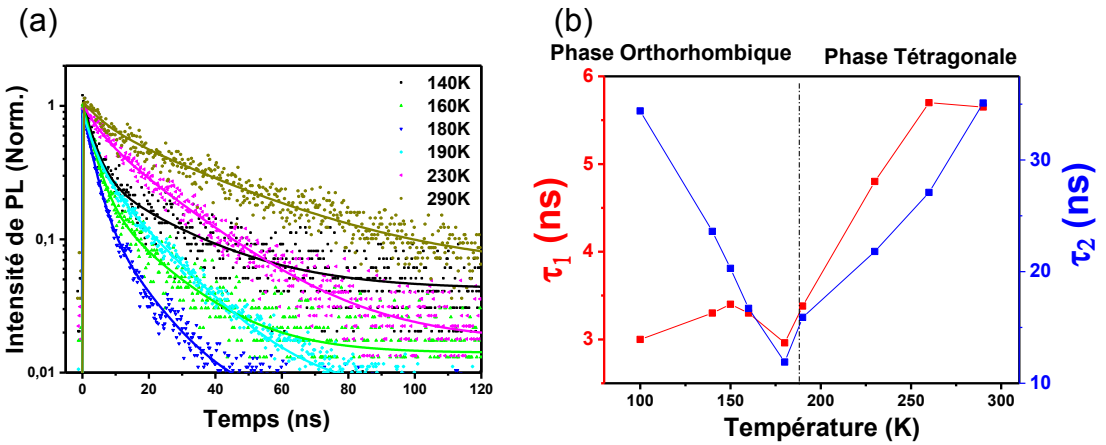


FIGURE III.24: (a) PL résolue en temps du pic d'émission PL-T, associée à la phase tétragonale, pour différentes températures de part et d'autre de la transition de phase. (b) Évolution thermique des constantes de temps caractéristiques des décroissances temporelles des pics d'émission

Au fur et à mesure de l'augmentation de la température, ces inclusions agissent comme des sites de nucléation de la phase tétragonale : des domaines cristallins plus larges et mieux définis se forment. L'intensité de PL augmente avec la taille des domaines et ces derniers produisent des raies d'émission plus homogènes, donc plus fines. En outre, les domaines devenus macroscopiques pourront être directement excités par la lumière, et pas seulement par l'intermédiaire d'un transfert depuis les domaines de la phase orthorhombique. Par conséquent, le temps de décroissance de PL diminue.

Après la transition de phase, le matériau est entièrement dans la phase tétragonale et présente un comportement monotone habituel en fonction de la température.

4.6 Conclusion

Dans cette seconde partie, nous avons étudié l'impact de la transition de phase orthorhombique-tétragonale, qui se produit dans MAPI vers 160 K, sur les propriétés optiques des monocristaux et des films minces par des mesures de PL à l'état stationnaire et résolue en temps, ainsi que des mesures d'absorption en température. Les contributions des phases tétragonale et orthorhombique aux spectres d'émission et d'absorption ont été séparées et l'évolution thermique de ces contributions a été systématiquement étudiée. Des comportements hystérétiques spécifiques sont démontrés pour les cristaux et les couches minces. Les monocristaux présentent un cycle d'hystérésis de largeur plus importante que les couches minces. Ces dernières connaissent une transition de phase incomplète avec la présence de nombreuses inclusions de phase tétragonale dans la phase orthorhombique à basse température. La présence de ces inclusions est plus limitée dans les monocristaux. Nous avons mis en évidence des effets précurseurs de la transition de phase sur l'émission et l'absorption de MAPI, dès 120K, bien en dessous de la température critique du changement de phase. Ces effets précurseurs sont associés à la nucléation et la croissance des domaines de phase tétragonaux au sein du matériau.

Chapitre IV

Impact de la réabsorption sur les propriétés d'émission et les dynamiques de recombinaison des pérovskites 3D

Ce quatrième chapitre traite du phénomène de réabsorption dans des monocristaux de pérovskites hybrides 3D et explorera son impact sur les propriétés d'émission et la dynamique de recombinaison des charges. Nous avons choisi comme système des monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$ car la plupart des études portant sur la variabilité des propriétés optiques entre surface et volume se focalisent sur ce composé.

Après une courte introduction sur l'état de l'art des propriétés optiques de surface et de volume des monocristaux, nous allons discuter de l'impact de la réabsorption sur ces propriétés. Dans une première partie, nous allons présenter notre étude reposant sur la spectroscopie de cathodoluminescence résolue en profondeur. Ensuite, nous allons exposer une deuxième partie basée sur la spectroscopie de photoluminescence à l'état stationnaire et résolue en temps.

1 Émission et absorption des monocristaux et couches minces de CH_3NH_3 PbX_3 (X :I,Br,Cl)

Les études fondamentales sur les propriétés photophysiques des pérovskites se sont initialement concentrées sur les couches minces polycristallines, qui sont la base des dispositifs. Cependant, les propriétés de ces couches se sont révélées très dépendantes de leurs méthodes de synthèse et de leur morphologie. Le développement de méthodes de synthèse rapide de monocristaux de pérovskites de grande qualité crystalline a permis l'étude des propriétés intrinsèques des pérovskites hybrides. Ces monocristaux s'avèrent aussi intéressants au niveau applicatif. Des monocristaux de tailles

millimétriques de pérovskites sont notamment interéssants pour le développement de scintillateurs [210, 211]. D'une part, ces matériaux sont synthétisés relativement rapidement, à basse température et avec un faible coût de production, ce qui est avantageux par rapport aux semiconducteurs inorganiques. Ils présentent également des longueurs de diffusion des porteurs de charges importantes [31,212]. D'autre part, le coefficient d'atténuation α des rayons X est proportionnel au numéro atomique Z des atomes composant le matériau [213]. Plus les atomes sont lourds, plus facilement seront absorbés les rayons X. Du fait de leur épaisseur significative et de la présence d'atomes lourds (Pb, I, Br et Cl ayant des numéros atomiques Z élevés), les monocristaux de pérovskites hybrides $CH_3NH_3PbX_3$ présentent une large section efficace d'absorption des rayons X [211,214] et une meilleure sensibilité que celle du silicium par exemple qui possède un numéro atomique Z beaucoup plus petit [211].

Une variabilité des résultats et des interprétations contradictoires sont relevées dans la littérature, en particulier au niveau des propriétés d'émission et d'absorption des couches minces et des monocristaux de pérovskites hybrides, qui ne sont pas complètement établies.

1.1 Coefficient d'absorption

Les résultats contradictoires concernent d'abord le spectre d'absorption des pérovskites hybrides. Par exemple, le bord d'absorption de $CH_3NH_3PbBr_3$ est rapporté à des valeurs allant de 2.362 eV (525 nm) pour des couches minces jusqu'à 2.175 eV (570 nm) pour des monocristaux [25, 27, 212, 215, 216].

La figure IV.1 montre un exemple de spectre d'absorption d'un monocristal tiré de la littérature, habituellement mesuré en transmission. Nous remarquons des différences très importantes par rapport au spectre d'absorption des films minces (figure IV.2) : la position du bord d'absorption est décalée vers les grandes longueurs d'onde, la résonance excitonique est absente et le spectre est plat au-dessus du gap. Cependant, du fait d'un coefficient d'absorption très élevé, de l'ordre de 10^4-10^5 cm^{-1}, une très petite quantité de la lumière incidente est capable de traverser l'épaisseur d'un cristal massif. La présence d'un faible bruit de fond lors de la mesure explique probablement l'aspect particulièrement plat du spectre au dessus du gap. La partie du spectre d'absorption qui est correctement mesurée est donc très probablement celle correspondant à la queue d'absorption.
Nous remarquons d'ailleurs que les mesures de réflectivité et d'ellipsométrie donnent des valeurs de coefficients d'absorption similaires pour les films minces et les monocristaux [108, 217, 218].

1.2 Émission des monocristaux et couches minces

La situation concernant les spectres d'émission des pérovskites est encore plus confuse. Le pic de photoluminescence de la pérovskite $CH_3NH_3PbBr_3$ est habituelle-

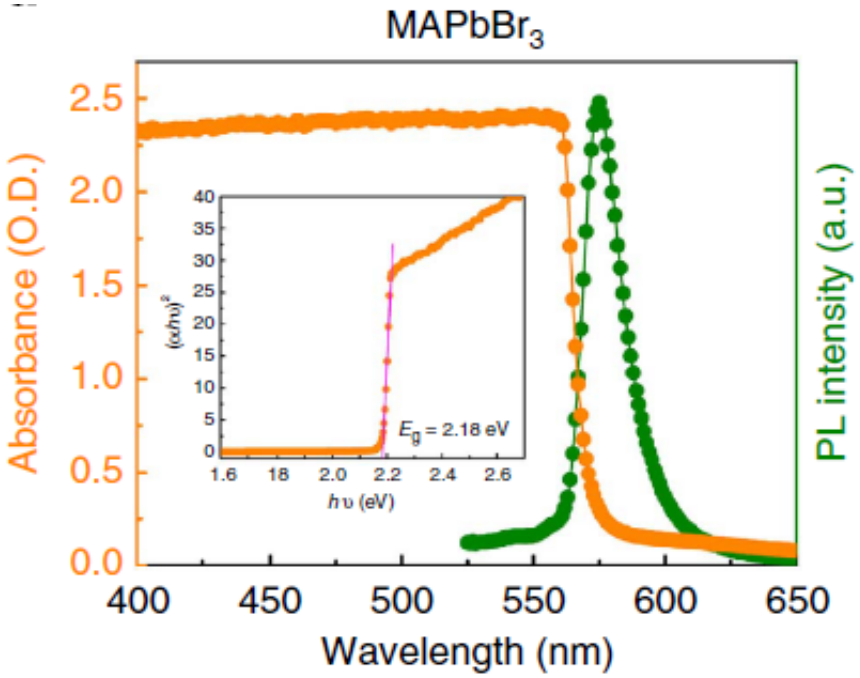


FIGURE IV.1: Absorbance et Photoluminescence d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ [25]

ment rapporté à 2.317 eV (535 nm) pour une couche mince, alors que les valeurs de l'énergie d'émission d'un monocristal s'étendent sur une large gamme, typiquement de 2.317 eV à 2.175 eV (entre 535 et 570 nm) [27, 212, 216, 219]. Il en est de même dans le cas de $CH_3NH_3PbI_3$, dont le maximum d'émission est rapporté entre 1.59 eV (780 nm) et 1.512 eV (820 nm) [25, 212, 220, 221].

De plus, deux raies d'émission distinctes ont été récemment rapportées dans des monocristaux de $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Br et I) à température ambiante [26, 27, 222], comme le montre la figure IV.3.

Cette observation étonnante a suscité plusieurs études, visant à identifier l'origine des deux raies. Du fait des coefficients d'absorption élevés, l'excitation à un seul photon est généralement limitée à une profondeur de pénétration d'environ 100 nm. Les dynamiques des porteurs et leur luminescence restent donc sensibles aux fluctuations de la surface de la pérovskite.

C'est pourquoi des mesures de photoluminescence avec une excitation à deux photons, permettant de sonder plus profondément l'intérieur du cristal, ont été effectuées [27, 223–225]. Cette combinaison des excitations à un et à deux photons a été utilisée pour tenter de séparer les propriétés optiques de la surface et du volume des monocristaux.

A titre d'exemple, B. Wu et al. ont étudié les cristaux de $CH_3NH_3PbI_3$ et CH_3NH_3

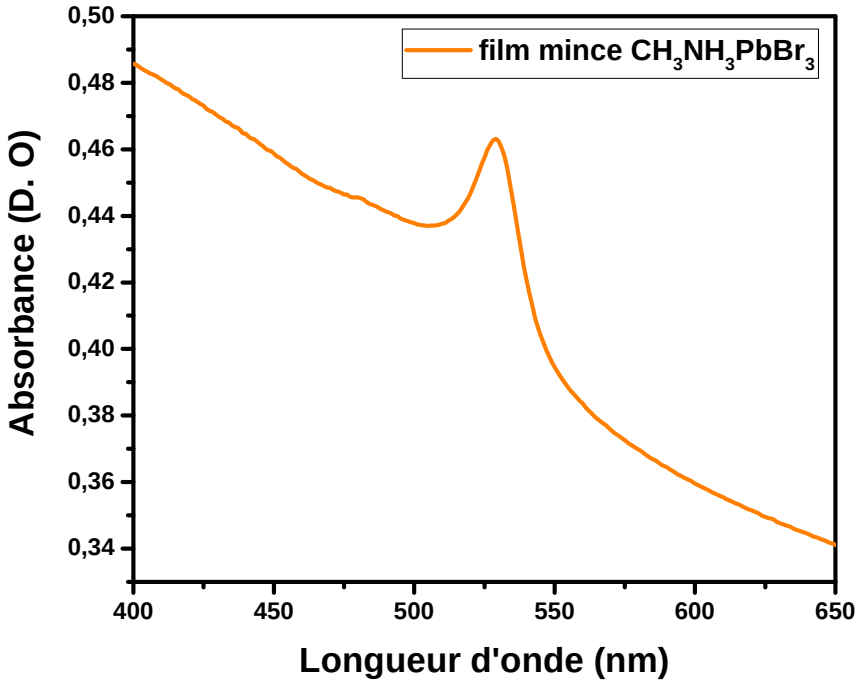


FIGURE IV.2: Spectre d'absorption d'un film mince de $CH_3NH_3PbBr_3$

$PbBr_3$ et concluent sur des propriétés photophysiques différentes entre la surface du cristal et son volume [27] : comme le montre la figure IV.4, les spectres de PL réalisés avec une excitation à deux photons (800 nm) montrent un décalage vers les plus basses énergies comparés aux spectres obtenus avec une excitation à un seul photon (400 nm).
Cependant, l'origine de cette différence reste soumise à débat du fait que les interprétations reportées dans plusieurs équipes sont contradictoires : un premier point de vue suggère que la différence entre l'émission de la surface du matériau et celle provenant de son volume est expliquée par la réabsorption et le recyclage de photon qui se produisent dans le volume du cristal [223, 225]. En effet, le taux élevé de recombinaison radiative, les durées de vie des porteurs de charges et leurs longueurs de diffusion assez importantes supérieures à 1 μm [9], suggèrent la capacité de ce matériau à recycler les photons, c'est-à-dire à réabsorber et réémettre les photons. Ce phénomène de recyclage de photons a été d'ailleurs mis en évidence dans des couches minces de pérovskites hybrides iodées [226] en même temps que les travaux de cette thèse.

Au contraire, une deuxième hypothèse suggère que la réabsorption seule ne peut

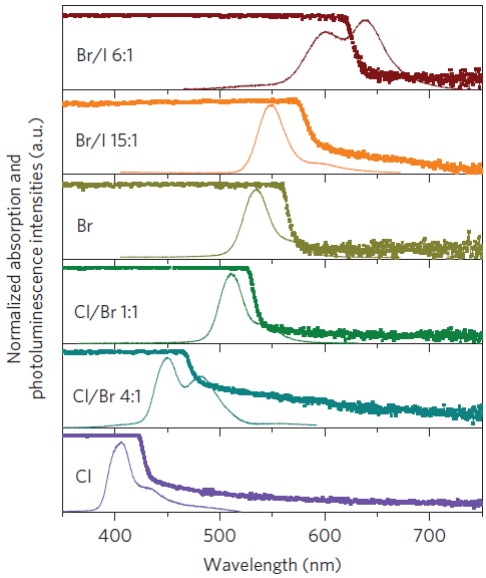


FIGURE IV.3: Spectres d'absorption (carrés) et de photoluminescence (lignes solides) pour des monocristaux de $CH_3NH_3PbX_3$ (X = I, Br, Cl) [26].

pas expliquer la différence observée entre les propriétés optiques de la surface et celles du volume du matériau. Les différences observées seront alors interprétées par une augmentation de la valeur du gap optique de la surface par rapport à celui du volume [27, 224]. Cette variation de la valeur du gap optique a été elle-même expliquée par deux hypothèses.
Wu et al. [27] explique que le gap plus important de la surface pourrait provenir d'une forte déformation du réseau cristallin, elle-même provenant des contraintes subies par la surface des cristaux et celle des couches minces [227, 228].

S. P. Sarmah et al. ont proposé une approche expérimentale et théorique qui leur a permis d'estimer une différence de 60 meV environ entre le gap optique de surface et celui du volume de $CH_3NH_3PbBr_3$ [224]. D'après eux, cette modification de la valeur du gap optique serait due à la formation d'une couche doublement chargée, d'une épaisseur prédite de moins de 1 μm, à la surface du cristal. L'apparition de cette couche doublement chargée serait due à la séparation spontanée des ions halogénures négativement chargés et des lacunes de charges positives, près de la surface. Ce processus, connu par la migration d'ions, induit la génération d'un champ électrique à la surface du cristal. Ceci implique une augmentation du gap optique de la surface du matériau, et expliquerait donc le décalage du spectre de PL de la surface vers les plus grandes énergies par rapport à celui du volume.

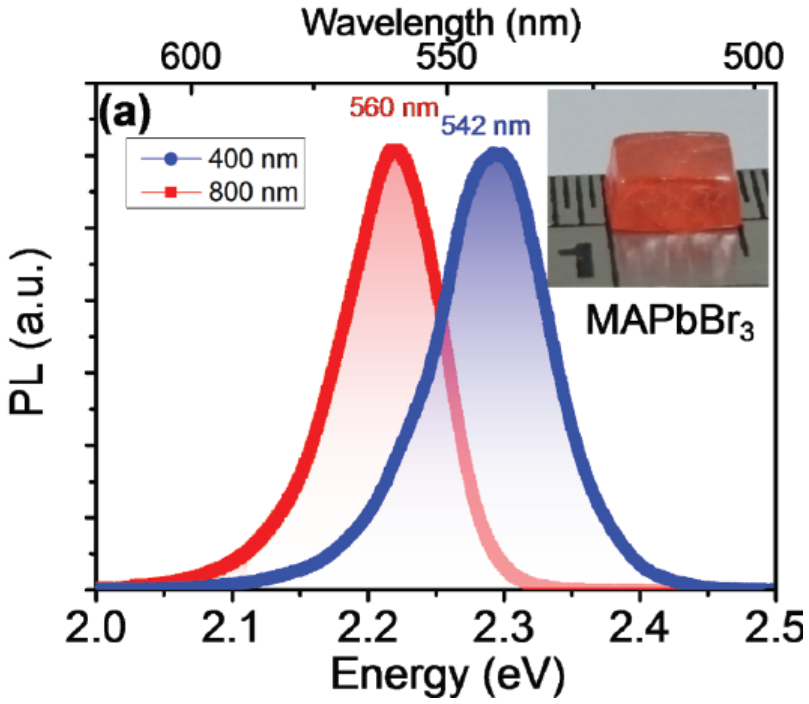


FIGURE IV.4: Un spectre d'émission d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ obtenu avec une excitation à 1 photon (400 nm) et à 2 photons (800 nm) [27]

2 Propriétés de surface et de volume des monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$

Dans ce contexte, nous proposons une approche différente pour sonder les propriétés optiques de la surface et du volume des pérovskites hybrides. D'une part, nous avons utilisé la spectroscopie de cathodoluminescence résolue en profondeur pour sonder la surface du matériau sur des épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques microns. D'autre part, Nous avons réalisé des mesures de photoluminescence en transmission, à l'état stationnaire et résolue en temps.

2.1 Etat de surface des monocristaux

Des cristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$ (figure IV.5) ont été synthétisés par la méthode de cristallisation par température inverse (ITC) [25] . Les vues au MEB de ces monocristaux montrent des structures en terrasse et des structures de forme pyramidale dues à une croissance en spirale autour de dislocations, comme le montre la figure IV.6.

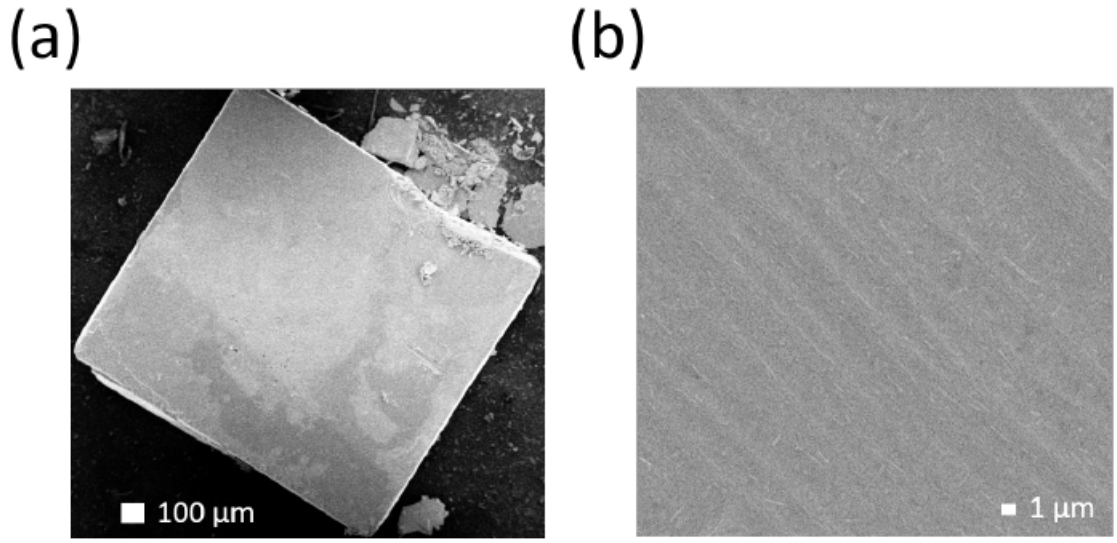


FIGURE IV.5: (a) Image MEB du monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$; (b) Vue de la surface du cristal à plus haute résolution.

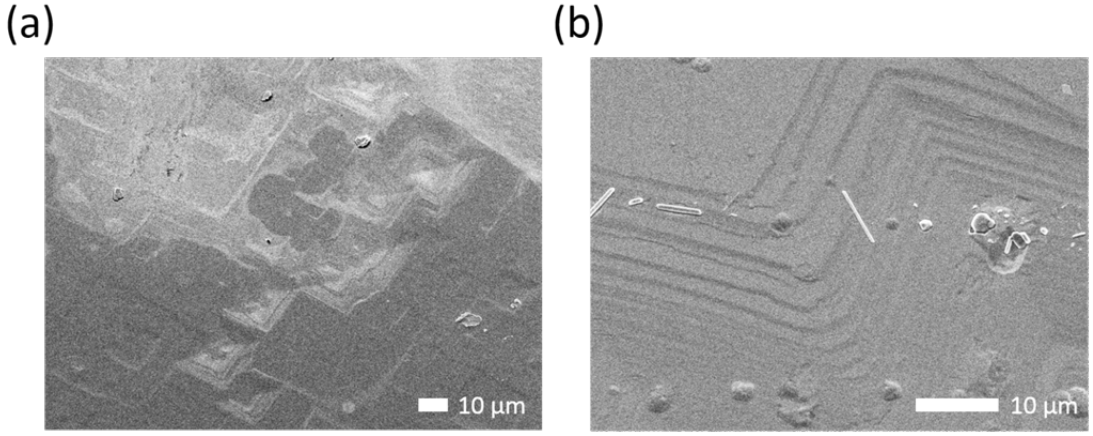


FIGURE IV.6: Images MEB des monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$ montrant (a) les structures de forme pyramidale et (b) les structures en terrasse.

2.2 Spectroscopie de cathodoluminescence résolue en profondeur

Nous avons réalisé des mesures de cathodoluminescence résolue en profondeur afin de sonder localement l'émission de la surface et du volume des cristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$. Le principe de cette technique a été détaillé dans le paragraphe 2.2 du chapitre II.

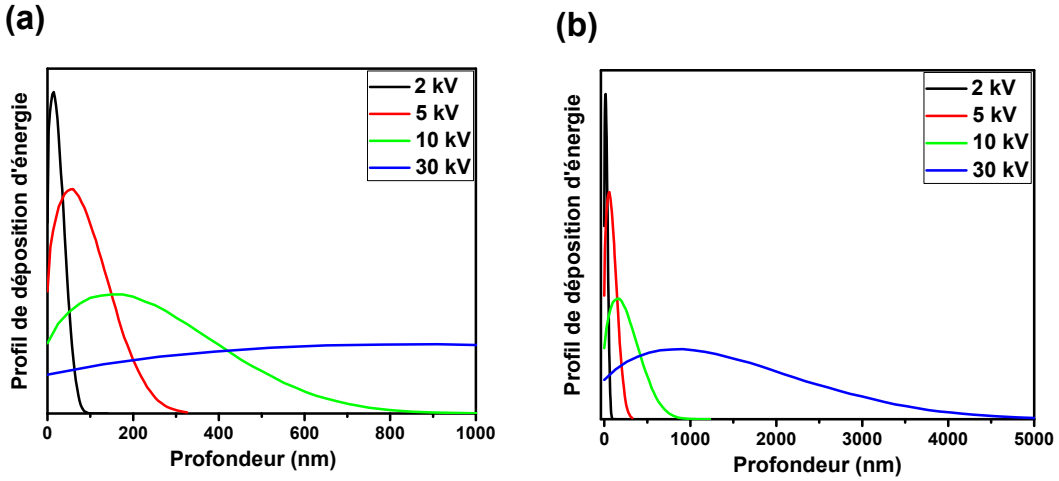


FIGURE IV.7: Profils de déposition d'énergie des électrons pour des tensions d'accélération de 2 kV (noir), 5 kV (rouge), 10 kV (vert) et 30 kV (bleu) en fonction de la profondeur. La gamme de profondeur considérée est entre (a) 0 et 1000 nm, (b) 0 et 5000 nm. Les profils ont été simulés grâce au logiciel CASINO 2.48, basée sur la méthode Monte Carlo. Chaque calcul considère 100000 électrons pour un cristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ de densité 3.8 g.cm^{-3}

La tension d'accélération des électrons incidents permet de contrôler la profondeur de l'excitation. L'intensité de la cathodoluminescence est proportionnelle à la densité de porteurs de charges dans le matériau et cette dernière est approximativement donnée par le profil de déposition d'énergie. Nous avons simulé ces profils avec le logiciel CASINO, qui repose sur une modélisation de type Monte Carlo [229]. Les résultats sont présentés sur la figure IV.7. En faisant varier la tension accélératrice entre 5 et 30 kV, nous pouvons faire varier la profondeur d'excitation de quelques nanomètres à quelques microns.

La figure IV.8 représente les spectres de cathodoluminescence (CL) mesurés pour différentes valeurs de la tension d'accélération. Pour une tension d'accélération de 2 kV, l'énergie du dépôt présente un maximum pour une profondeur approximative de 14 nm. Dans ce cas, la mesure est particulièrement sensible aux propriétés de la surface. Nous observons que l'émission est symétrique, centrée à 2.317 eV (535 nm), près du bord d'absorption. En augmentant la tension d'accélération, nous augmentons la profondeur d'excitation dans le volume de l'échantillon. Le signal de CL est alors généré plus en profondeur et nous observons un décalage progressif du spectre de CL vers les basses énergies, de 2.317 eV à 2.271 eV. Nous remarquons par ailleurs que le spectre devient assymétrique et montre un bord raide du côté haute énergie. La largeur à mi-hauteur des pics de CL diminue également d'environ 100 meV à 2 kV à 78 meV à 30 kV.

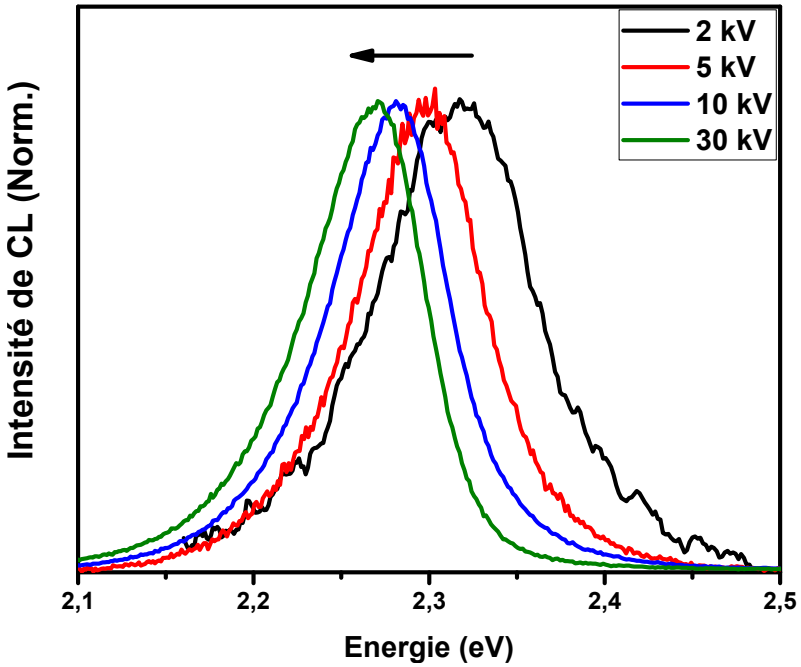


FIGURE IV.8: Spectres de cathodoluminescence sur un monocristal $CH_3NH_3PbBr_3$, pour différentes tensions d'accélération à température ambiante.

Ces observations peuvent être potentiellement expliquées par le phénomène de réabsorption. En effet, lorsqu'on augmente la profondeur d'excitation, les photons générés dans le matériau doivent traverser une épaisseur plus importante du cristal pour être détectés et sont partiellement réabsorbés. Dans les semiconducteurs à gap direct, le bord d'absorption est abrupt et la composante à haute énergie de l'émission est susceptible d'être fortement réabsorbée, induisant de ce fait un décalage vers le rouge de l'émission [230, 231].

De manière alternative, ces observations peuvent s'expliquer par des variations des propriétés physiques du matériau en fonction de la profondeur, par une différence entre les propriétés de la surface et du volume du matériau. Cette différence peut avoir différentes origines : variation de la concentration de défauts, contraintes mécaniques ou des fluctuations de la composition du matériau par exemple.

2.2.1 Simulation des spectres de CL

Afin de clarifier l'origine des variations spectrales mesurées, nous avons simulé les spectres de CL, en tenant compte de l'effet de la réabsorption. Nous avons suivi la procédure proposée par Gelhausen et al. [232] comme expliqué dans l'annexe B. Pour une tension d'accélération de 2 kV (figure IV.9), la profondeur de pénétration

du faisceau électronique est très courte. Le signal de CL est supposé indépendant de la réabsorption.

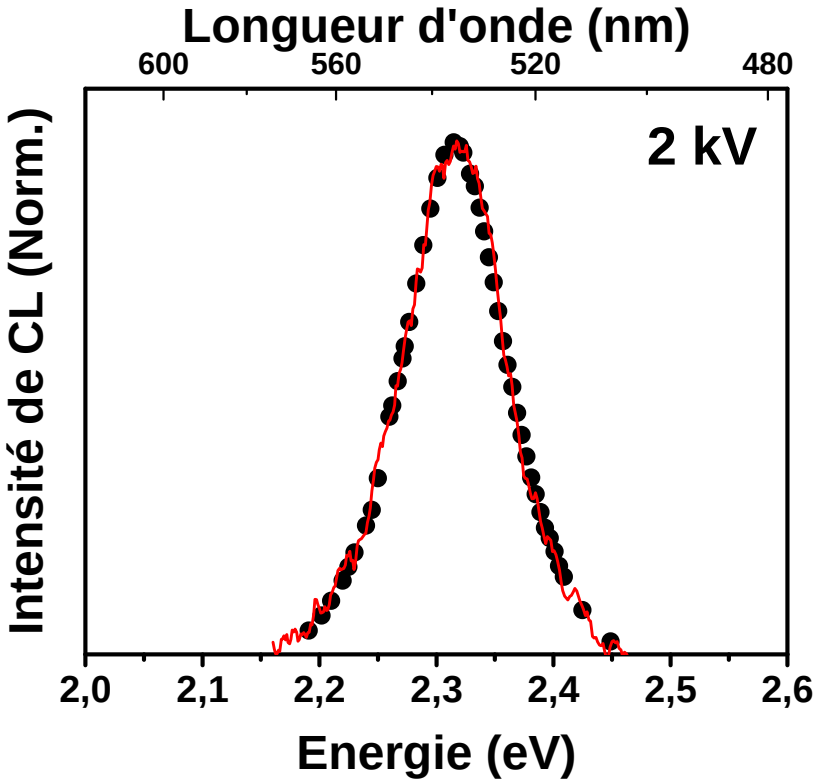


FIGURE IV.9: Spectre de CL à 2 kV (ligne rouge) d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ et son ajustement avec une fonction de Voigt (points noirs).

Pour les autres valeurs de tensions d'accélération, les spectres de CL ont été calculés à partir des profils de déposition d'énergie et en tenant compte de la réabsorption par la loi de Beer-Lambert comme expliqué dans l'annexe B. Les paramètres ne sont pas ajustable, ils sont soit mesurés comme le coefficient d'absorption α soit modélisés comme les profils de déposition d'énergie g(z). Notons que ce modèle ne tient pas compte des effets de diffusion des porteurs et du recyclage de photon. Le coefficient d'absorption de $CH_3NH_3PbBr_3$ est déduit de l'étude d'ellipsométrie effectuée par J. S. Park et ses co-auteurs [108], et de nos mesures d'absorption effectuées en transmission pour la queue d'absorption basse énergie, connue sous le nom de queue d'Urbach. Les détails sont reportés dans l'annexe C.

La figure IV.10 montre les spectres de CL calculés et mesurés expérimentalement à 5 kV, 10 kV et 30 kV. De manière générale, nous remarquons que la simulation reproduit bien l'allure des spectres expérimentaux, particulièrement pour la mesure

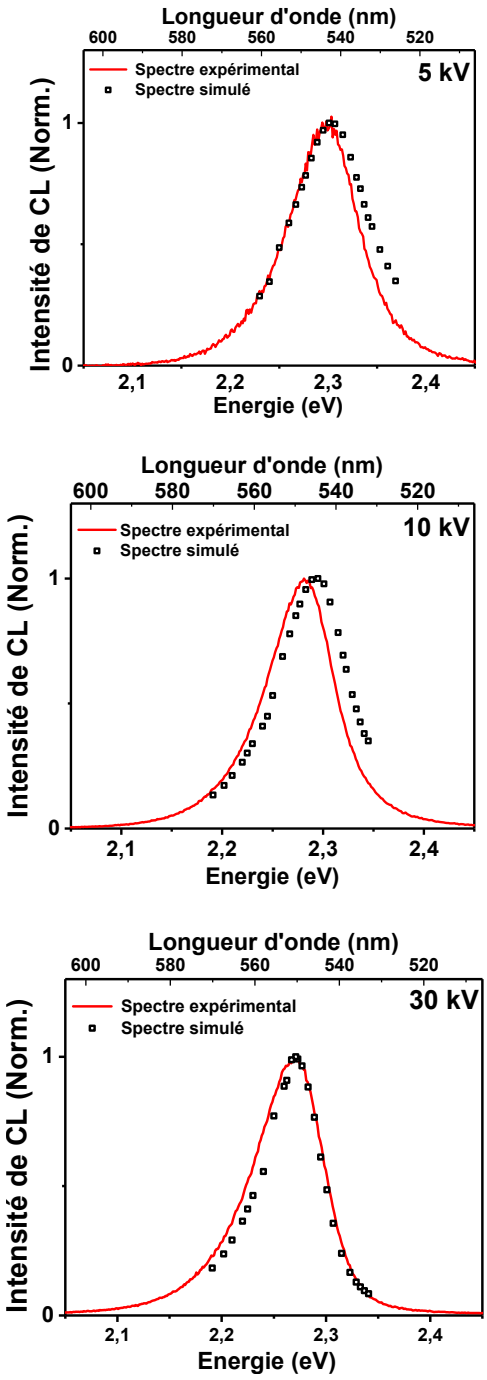


FIGURE IV.10: Spectres de CL simulés (noir) et expérimentaux (rouge) d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour des tensions d'accélérations de 5, 10 et 30 kV

à 30 kV.

Les positions des maximums de CL, extraits des spectres calculés et de ceux mesurés expérimentalement, sont représentées sur la figure IV.11. La simulation et les données expérimentales sont en bon accord. On note toutefois, qu'un faible écart entre les valeurs mesurées et calculées est observé pour les spectres à 5 kV et 10 kV. En particulier, à 10 kV la valeur mesurée est décalée vers les plus basses énergies de 10 meV ($\approx$ 2.4 nm) par rapport à la valeur calculée.

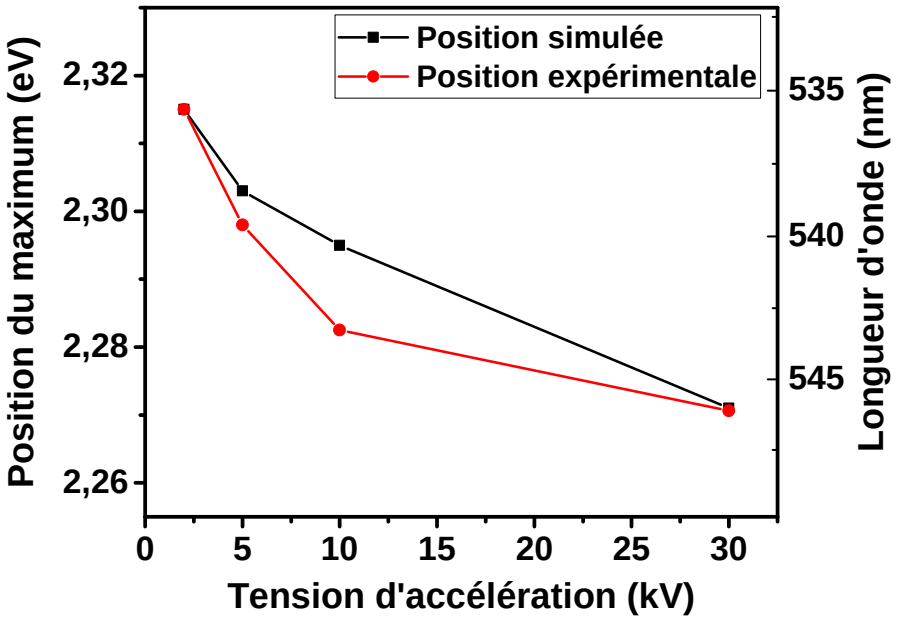


FIGURE IV.11: Positions en énergie du maximum de CL, expérimentales (points rouges) et simulées (points noirs), en fonction de la tension d'accélération.

Cependant, le modèle utilisé néglige les effets de diffusion des porteurs. Cette approximation est correcte pour des longueurs de diffusion des porteurs de charges faibles comparées à la profondeur caractéristique sur laquelle les porteurs ont été générés. Ainsi, en considérant une longueur de diffusion de l'ordre de 1 μm, estimée par plusieurs études sur des monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$ [219, 225, 233], l'approximation est valable pour la mesure correspondant à une tension d'accélération de 30 kV. Elle s'avère moins correcte pour des tensions d'accélération plus faibles. Par conséquent, le décalage entre les valeurs expérimentales et calculées reportées dans la gamme des faibles tensions d'accélération pourrait être expliqué par la diffusion des porteurs et leur recombinaison plus profondément dans le volume du cristal. Ainsi, le phénomène favoriserait alors le décalage du spectre de CL vers les grandes

longueurs d'onde.

Quoiqu'il en soit, il est important de noter que dans nos mesures de CL, il n'y a aucune évidence de l'apparition de deux pics d'émission distincts ou d'un changement abrupte de l'énergie de l'émission entre la surface et le volume. Le décalage des spectres de CL et l'évolution de leur forme peuvent être expliqués essentiellement avec la réabsorption.

2.2.2 Homogénéité de la luminescence des cristaux

Certaines études ont rapporté des variations du spectre d'émission des monocristaux de pérovskites, en fonction de la qualité de surface, de son exposition à l'humidité ou de son vieillissement [222, 228]. Cependant, dans cette étude, nous observons que malgré quelques irrégularités locales, la cathodoluminescence des monocristaux est homogène, en terme d'intensité et de position, contrairement au cas des films minces polycristallins [234]. Ainsi, le décalage spectral que nous observons n'est pas affecté par une variation des propriétés dues à l'état de surface.

Nous avons cependant parfois détecté quelques structures particulières sur des zones spécifiques du cristal, comme le montre la figure IV.12a. Ces défauts aux formes allongées présentent une forte luminescence, centrée vers 2.379 eV (521 nm), donc à une énergie plus élevée que l'émission provenant du cristal $CH_3NH_3PbBr_3$, comme le montre la cartographie de CL effectuée à 520 nm (figure IV.12b) et le spectre de CL (figure IV.12c). Ces structures présentent une dimension caractéristique d'environ 20 microns et sont peu nombreux. Nous en avons dénombré une dizaine pour une surface d'environ 1 mm^2. Nous n'avons pas pu établir la nature exacte de ces défauts dans le cadre de cette étude.

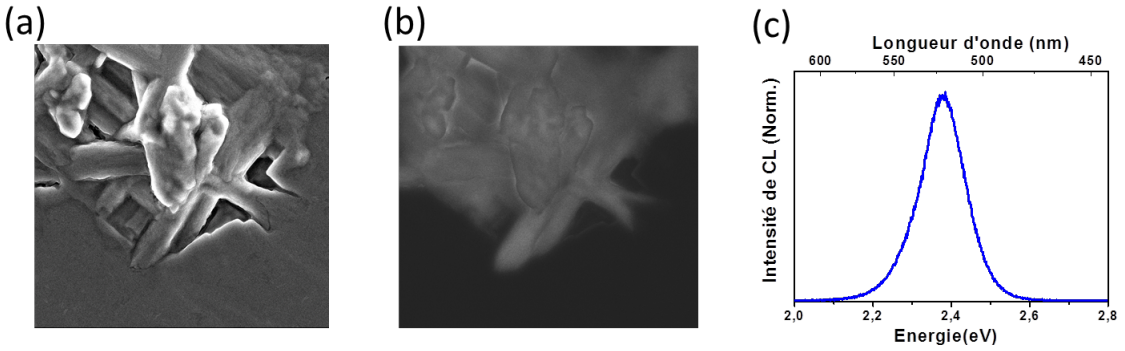


FIGURE IV.12: (a) Image MEB montrant un défaut présent sur la surface d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$. (b) Cartographie de CL mesurée à 520 nm sur cette structure. (c) Spectre de CL pour une tension d'accélération de 15 kV.

2.2.3 Dégradation des monocristaux sous cathodoluminescence

Un autre point crucial dans le cadre de notre étude est la stabilité des cristaux sous irradiation électronique.
En effet, les pérovskites hybrides sont susceptibles d'être détériorées sous l'effet de l'excitation par un faisceau d'électrons [235], soit par le courant d'injection soit par le temps d'irradiation. La figure IV.13a présente des spectres de CL réalisés d'une manière séquentielle sur un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ irradié à 10 kV et 0.324 nA pour des temps d'irradiation différents. Nous remarquons une diminution significative de l'intensité du signal mesurée en augmentant le temps d'irradiation de 0 à 14 s. Par contre, la forme des spectres est similaire, comme le montre les spectres normalisés sur la figure IV.13b.

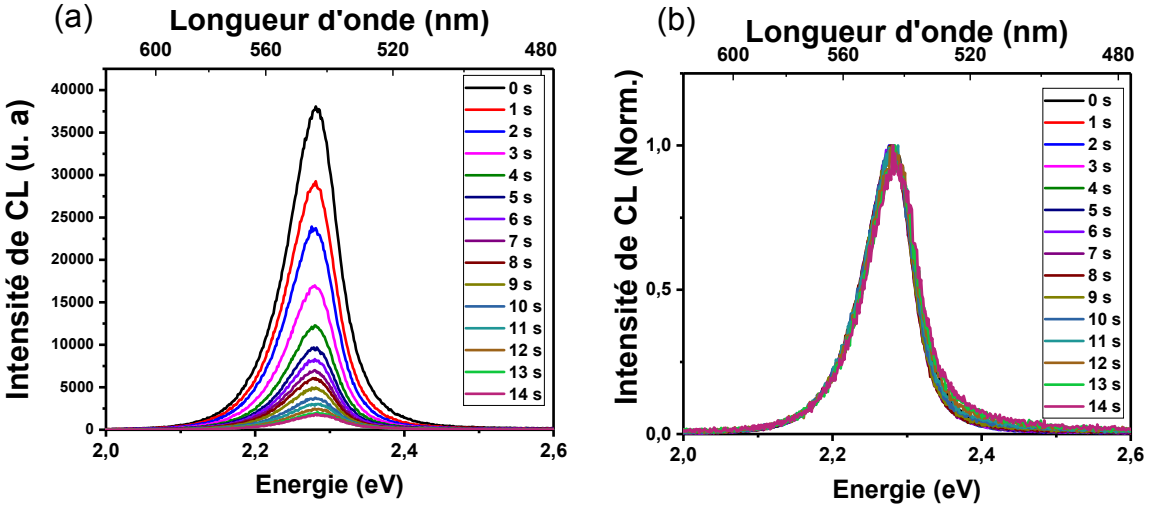


FIGURE IV.13: (a) Spectres de CL séquentiellement acquis sur un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ à 10 kV et 0.324 nA, pour différents temps d'irradiation et un temps d'intégration de 0.5 s. (b) Les spectres normalisés par rapport au spectre à t = 0s.

Nous avons également effectué des mesures de CL pour différents courants à une tension d'accélération fixée. L'augmentation du courant induit une dégradation rapide du matériau subissant l'irradiation, révélée par une diminution rapide de l'intensité de la CL ou l'apparition de pics de CL supplémentaires du côté haute énergie du spectre. La figure IV.14 montre une superposition d'un spectre de CL à l'état initial d'un échantillon donné (courbe rouge), pour une tension d'accélération de 10 kV, et de son spectre après sa dégradation suite à une irradiation prolongée. Nous remarquons l'apparition d'une nouvelle raie à haute énergie sur le spectre de la pérovskite dégradée. Ainsi, le phénomène de réabsorption ne peut pas être confondu avec une détérioration du matériau, puisque la détérioration provoque un déplacement vers les grandes énergies alors que la réabsorption provoque un décalage vers les plus basses énergies.

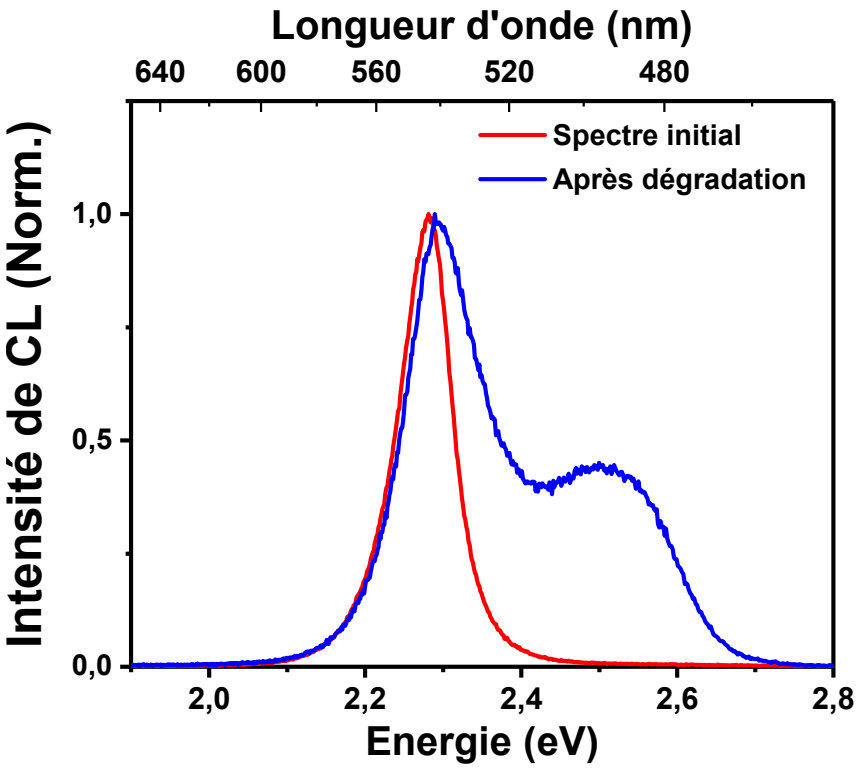


FIGURE IV.14: Spectre de CL initialement mesuré sur un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour une tension d'accélération de 10 kV et celui mesuré après dégradation de la pérovskite suite à une irradiation prolongée.

Nous trouvons que, de manière similaire à l'étude faite par C. Xiao et al. [235] sur MAPI, la forme du spectre de CL reste stable pour $CH_3NH_3PbBr_3$ pour des temps d'exposition courts et des courants faibles, typiquement inférieurs à 1 nA, même pour des tensions d'accélération élevées.
Dans cette étude, nous avons limité le temps d'exposition à 0.5 secondes et utilisé une puissance du faisceau d'excitation inférieure à 10 μW, pour prévenir la dégradation de la pérovskite, comme illustré par la figure IV.15.

De plus, chaque mesure a été faite sur une surface fraîche, non irradiée précédemment. Ce décalage spatial d'une mesure à l'autre est possible du fait de l'homogénéité de la luminescence des monocristaux.

2.3 Spectroscopie de photoluminescence

La technique de cathodoluminescence permet d'accéder uniquement aux premiers micromètres proches de la surface de l'échantillon, du fait de la tension d'accélération limitée à 30 kV. Dans le but d'explorer plus en avant les propriétés de volume des

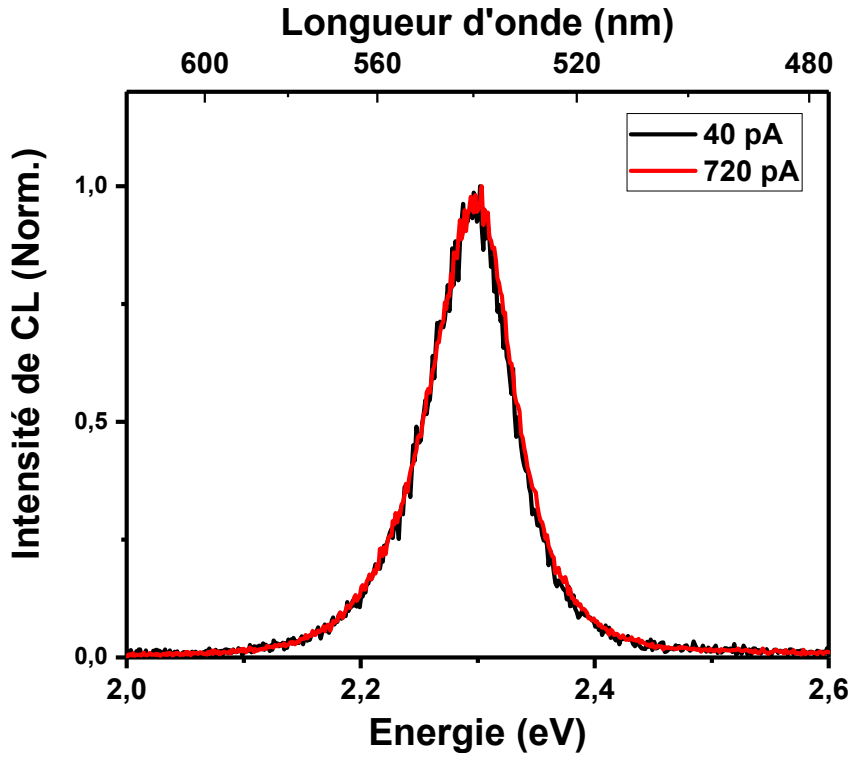


FIGURE IV.15: (Spectres de CL à 5 kV, réalisés avec un courant de 40 pA (courbe noire) et 720 pA (courbe rouge) et un temps d'irradiation de 0.5 secondes.

monocristaux, nous avons mesuré la photoluminescence en transmission à travers différentes épaisseurs de cristaux.

Nous avons collecté la photoluminescence en réflexion au niveau de la surface excitée du cristal, c'est-à-dire à l'endroit même de l'excitation par un spot laser, notée (S-PL), et en transmission du côté opposé à celui de l'excitation, celle-ci notée (T-PL). La figure IV.16 représente schématiquement ces deux configurations d'acquisition des spectres de PL. Les mesures en transmission ont été effectuées pour plusieurs distances entre les points d'excitation de l'échantillon et de collection de sa luminescence.

La profondeur de pénétration de l'excitation laser, calculée pour une longueur d'onde 400 nm, est de l'ordre de $\alpha^{-1} \approx 81$ nm. Ainsi, la densité initiale des porteurs de charges dans le matériau, qui suit la loi de Beer-Lambert, s'étend sur quelques centaines de nanomètres à partir de la surface du cristal. Par conséquent, la T-PL, collectée pour des distances comprises entre 50 μm et 600 μm, résulte de la contribution de plusieurs processus indirects dont la diffusion des photons et des porteurs de charges à l'intérieur du cristal et possiblement du phénomène de recyclage de photons.

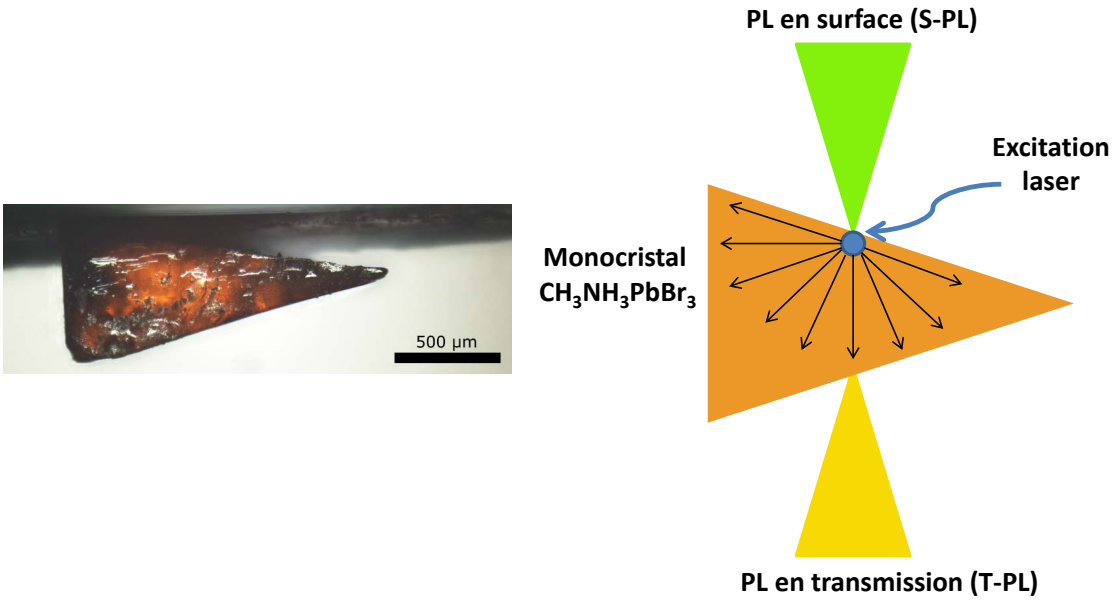


FIGURE IV.16: A gauche : image optique d'un cristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ de forme triangulaire. A droite : représentation schématique des deux configurations de collection de la PL : en surface (S-PL) et en transmission (T-PL).

Notons que dans notre étude nous distinguons la réabsorption du recyclage de photons, qui est défini comme plusieurs cycles de réabsorption et de ré-émission.

La figure IV.17 montre les spectres de PL correspondant à la configuration en surface (S-PL, couleur verte) et en transmission sur le monocristal triangulaire à travers une épaisseur de 50 μm (T-PL, courbe bleue) et de 600 μm (T-PL, courbe rouge).

Le pic de PL correspondant à la luminescence collectée en surface, centré vers 2.287 eV (542 nm), présente une allure légèrement asymétrique, avec une queue du côté basse énergie. Les pics d'émission, T-PL, présentent une allure nettement asymétrique avec une décroissance raide du côté haute énergie. De plus, le maximum de PL est décalé vers les basses énergies par rapport à l'émission collectée en surface et ce décalage dépend de l'épaisseur du cristal : il est plus important quand l'épaisseur traversée est plus grande.

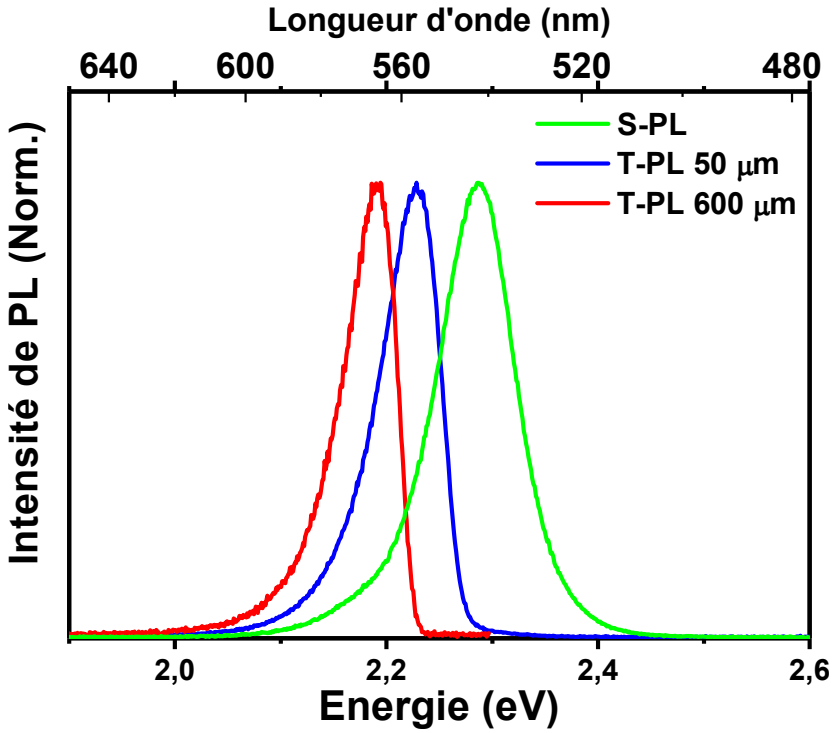


FIGURE IV.17: Spectres de PL mesurés à la surface du cristal triangulaire (vert) et en transmission pour une épaisseur de 60 μm (bleu) et 600 μm (rouge).

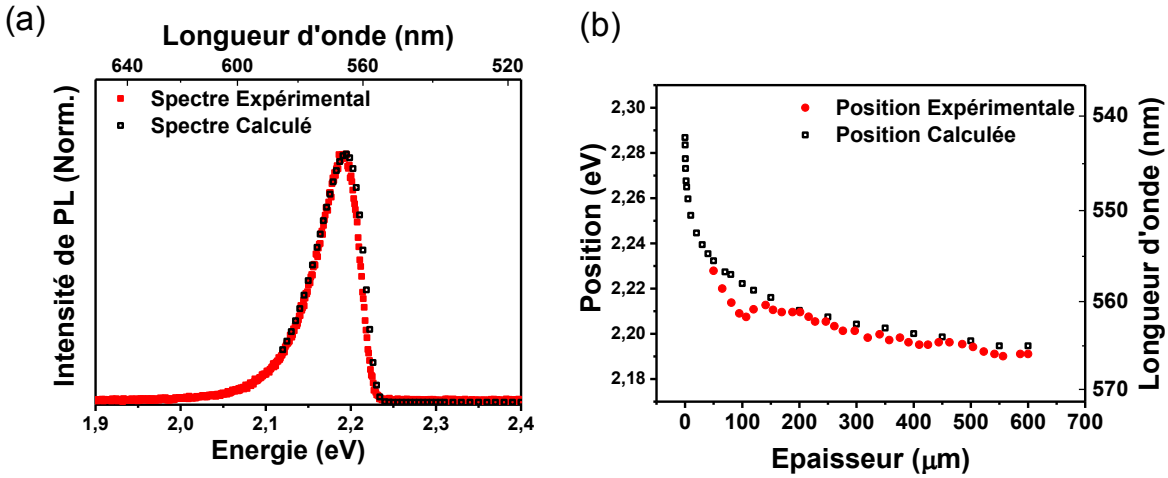


FIGURE IV.18: (a) Comparaison des spectres de PL expérimental et calculé obtenus en transmission pour une épaisseur de 600 μm. (b) Position en énergie du maximum de PL en fonction de l'épaisseur du cristal traversée.

Nous avons calculé les spectres de PL transmise, T-PL, à travers une épaisseur de 600 μm. Cette procédure de calcul, basée sur la loi de Beer-Lambert notée ci-dessous, ne considère pas les effets de la diffusion des porteurs dans le cristal.

$$I_{PL}(h\nu) = I_s(h\nu) * \exp(-\alpha(h\nu) * l) \tag{IV.1}$$

où I_s est le spectre de PL mesuré à la surface du cristal, α son coefficient d'absorption. A nouveau, nous nous sommes servi des mesures d'ellipsométrie de J.-S. Park et al. [108] et de nos mesures en transmission pour avoir accès à α.

Le spectre de PL mesuré expérimentalement pour une épaisseur de 600 μm et celui calculé pour cette même épaisseur sont superposés sur la figure IV.18a. Le spectre calculé reproduit correctement la forme et la position en énergie du spectre de PL expérimental. Notons que le spectre est ici directement calculé sans simulation ou paramètres ajustables.

Sur la figure IV.18b, nous relevons les positions énergétiques des maxima de PL, pour les spectres mesurés et calculés, en fonction de l'épaisseur du cristal. Le décalage vers les basses énergies dû à la réabsorption s'avère surtout important sur les premières dizaines de micromètres. En effet, au-delà de 50 μm, le décalage entre le bord d'absorption et le maximum du pic d'émission est important, comme le montre la figure IV.19. La réabsorption est plus faible et se produit donc essentiellement à cause de la queue d'absorption de $CH_3NH_3PbBr_3$.

La variation en énergie des pics d'émission ainsi que la forme des spectres mesurés en fonction de l'épaisseur sont correctement reproduites par la loi de Beer-Lambert. La déviation la plus grande entre les positions expérimentales et calculées est de l'ordre de 13 meV (3.3 nm).

Nous pouvons donc retenir que la réabsorption seule, sans considérer les effets de la diffusion des porteurs ni le recyclage des photons, permet de bien décrire les variations du spectre de PL. A nouveau, ce doit être le cas tant que la longueur de diffusion des porteurs est suffisamment petite comparée à l'épaisseur du cristal considéré. Nos mesures sont donc consistantes avec une estimation de la longueur de diffusion de l'ordre de 1 μm [31, 219, 225, 233].

Dans leur étude basée sur des spectres d'excitation de photoluminescence, avec une excitation à un et à deux photons, sur des monocristaux de MAPI, Yamada et al. [223, 225] ont également présenté des résultats dont les interprétations sont en faveur de la réabsorption. Les auteurs observent un pic d'absorption vers 1.64 eV pour l'excitation à deux photons, en bon accord avec la valeur du gap de MAPI obtenu par des mesures de PL à un photon. L'énergie du gap est alors indépendante de la profondeur de l'excitation, contrairement aux hypothèses suggérant une différence entre le gap de la surface et celui du volume [27, 224].

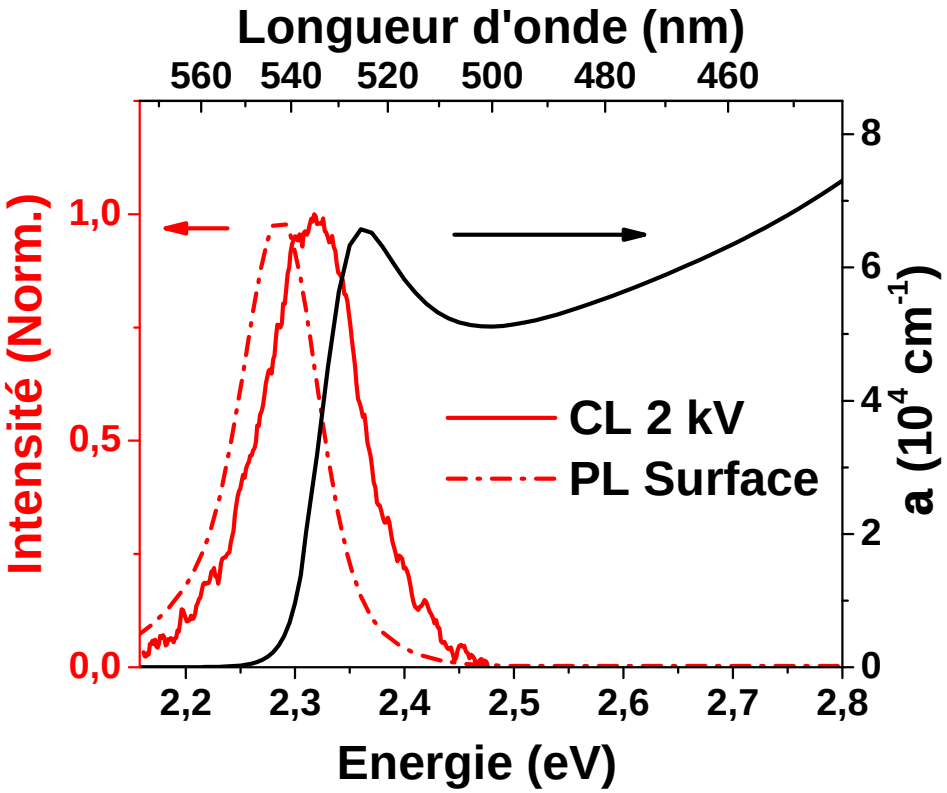


FIGURE IV.19: Spectres de PL (ligne rouge pointillée) en surface, de CL à 2 kV (ligne rouge) et coefficient d'absorption (ligne noire) du monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$.

2.4 Effets de la réabsorption

La combinaison des résultats de cathodoluminescence et de photoluminescence collectée en configuration en transmission nous permet d'attribuer les variations importantes reportées dans la littérature sur l'énergie de la luminescence des pérovskites hybrides essentiellement au phénomène de réabsorption. Ce phénomène de réabsorption permet également d'expliquer les résultats expérimentaux de PL obtenus avec une excitation à un et deux photons.

Nous ne pouvons pas complètement éliminer la possibilité d'un décalage entre l'émission de la surface et celle provenant du volume du cristal. Cependant, par nos mesures, nous estimons que ce décalage ne peut excéder approximativement 10 meV, qui est la plus grande différence en énergie notée dans la figure IV.11 entre les positions expérimentale et simulée des maximas de CL.

L'apparition de deux pics de luminescence parfois reportée dans la littérature peut s'expliquer comme suit : lors d'une expérience de PL sur un monocristal, si la zone de collection de la luminescence est légèrement décalée par rapport au volume d'exci-

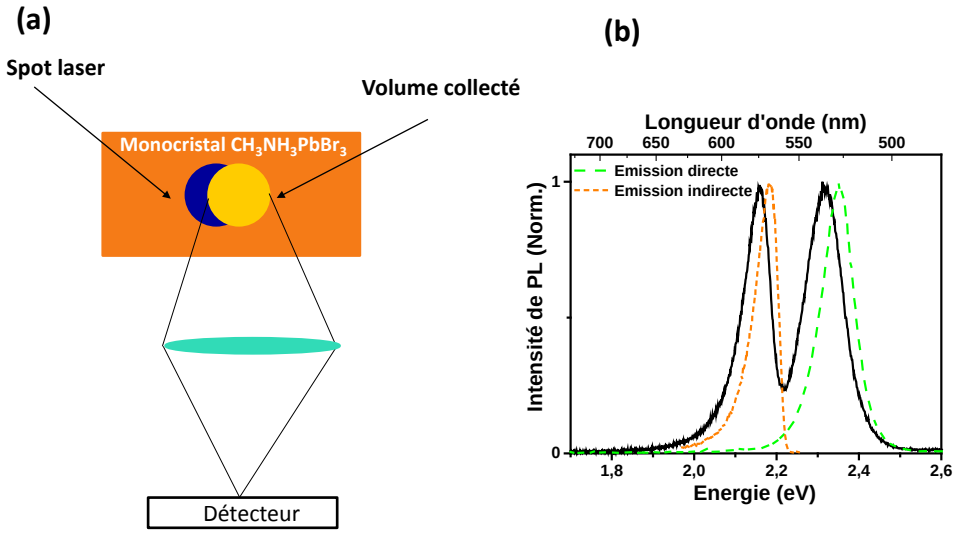


FIGURE IV.20: (a) Représentation schématique du volume excité et de celui où la luminescence est collectée. (b) Apparition d'une double émission induite par un petit décalage entre la zone de collection de lumière et celle de l'excitation. La courbe noire est l'addition de l'émission directe et de l'émission indirecte.

tation, comme le montre la figure IV.20a, il est possible de voir apparaître deux pics d'émission sur le spectre de PL (Figure IV.20b) : une contribution directe (couleur verte) et une contribution indirecte, provenant du spectre filtré par la réabsorption (couleur orange).
Par exemple, remarquons que, dans un fluorimètre, avec excitation et collection à 90 °C, l'émission mesurée sera fortement décalée vers le rouge.

2.5 Transparence partielle des monocristaux de pérovskite

Nos résultats révèlent également une propriété intéressante et originale pour les pérovsites hybrides par rapport à d'autres semiconducteurs classiques. Nous montrons que les monocristaux de pérovskites hybrides, même d'épaisseur millimétrique, sont partiellement transparents à leur propre luminescence. C'est cette transparence partielle qui permet l'étude de la PL transmise.
En effet, quand l'émission est centrée autour de 2.15 eV ($\approx$ 560 nm), elle est très faiblement réabsorbée et la profondeur de pénétration de la lumière dans le volume de l'échantillon est de l'ordre de $\alpha^{-1} \approx 470$ μm, car le coefficient d'absorption est

faible pour cette longueur d'onde (voir figure IV.19).
Ainsi, à partir de la loi de Beer-Lambert et du spectre de PL mesuré en surface, nous pouvons estimer que la quantité de la luminescence transmise à travers une épaisseur de 600 μm du cristal est approximativement de 8 % de l'intensité de PL émise par le cristal. Si nous comparons à GaAs par exemple, nous trouvons que l'intensité de PL transmise, à travers une épaisseur de 150 μm, vaut seulement 1 % de l'intensité de la PL émise.

Cette transparence partielle est due à une combinaison de faits dans $CH_3NH_3PbBr_3$: un bord d'absorption abrupt dans ce matériau, une largeur importante de l'émission (figure IV.21a), un décalage de Stokes assez petit.
C. Wehrenfennig et al. [162] avaient montré que la largeur de la luminescence de la

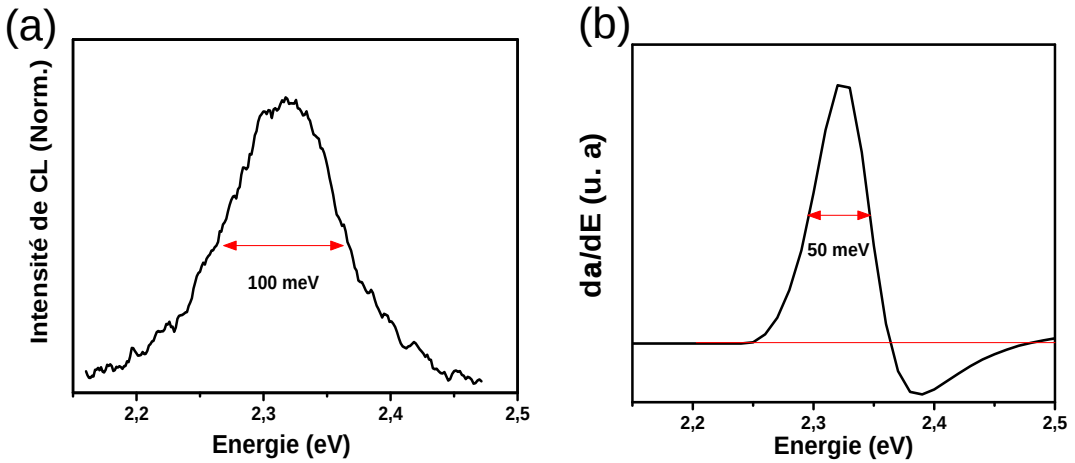


FIGURE IV.21: (a) Spectre de CL de $CH_3NH_3PbBr_3$ à 2 kV et (b) la dérivée du spectre d'absorption. Les flèches rouges indiquent la largeur à mi-hauteur.

pérovskite $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, à température ambiante, est presque deux fois plus large que le pic d'absorption. Dans cette étude, nous démontrons un phénomène similaire dans le cas des pérovskites $CH_3NH_3PbBr_3$: la figure IV.21a montre un spectre de cathodoluminescence de cette pérovskite avec une largeur de 100 meV. Cet élargissement significatif du spectre d'émission des pérovskites hybrides est très probablement associé à un couplage fort entre les électrons et les phonons dans le matériau [162].
Nous avons calculé la dérivée du bord d'absorption pour remonter à sa largeur à mi-hauteur estimée, à 50 meV (IV.21b) donc deux fois plus petite que la largeur du pic d'émission. Faute d'une connaissance précise des effets excitoniques dans $CH_3NH_3PbBr_3$ [52,236,237], il est difficile d'extraire une valeur exacte de l'énergie du gap optique à partir des spectres d'absorption. Par conséquent, le décalage de Stokes dans ces matériaux n'est pas quantitativement bien défini. Dans notre étude, nous définissons

un décalage de 47 meV, mesuré entre le pic d'absorption, centré à 2.361 eV (525 nm), et le pic de l'émission de la surface qui se trouve à 2.317 eV (539 nm), comme le montre la figure IV.19.

En comparaison, les semiconducteurs classiques tels que GaAs sont généralement opaques à leur propre luminescence, excepté lorsqu'ils sont fortement dopés [238]. La largeur de la luminescence de GaAs est de seulement 25 meV environ [239] à température ambiante, bien plus faible que les 100 meV mesurés pour les pérovskites. De plus, le décalage de Stokes pour GaAs est négligeable. Ceci fait que le pic de PL est totalement filtré en transmission.

Cette propriété de transparence partielle à sa propre luminescence nous parait une caractéristique importante des pérovskites hybrides. Elle est à considérer lors de la mesure du spectre d'émission des pérovskites, ainsi que pour l'estimation de la durée de vie des porteurs de charge et des longueurs de diffusion dans ces cristaux. De plus, elle peut être très intéressante pour les applications. Par exemple, elle peut renforcer le potentiel des cristaux de pérovskite pour la réalisation des scintillateurs, en augmentant la probabilité des photons, générés dans le volume de ce semiconducteur, d'atteindre le détecteur.

3 Dynamiques de recombinaison en surface et en transmission

Cette section est dédiée aux mesures de photoluminescence résolues en temps réalisées à température ambiante sur la surface d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ et à travers son volume afin d'évaluer les cinétiques de recombinaison dans chaque configuration.

La question de la dynamique de recombinaison dans ce matériau a été discutée dans plusieurs études effectuées pendant le temps de cette thèse. T. Yamada et al. [233] trouvent que le spectre d'émission d'un cristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ obtenu avec une excitation à un seul photon, subit un décalage vers les basses énergies avec le temps, de 2.317 eV à 2.275 eV, ceci sur une gamme temporelle de 20 ns environ. Au contraire, les mêmes auteurs, ainsi que Fang et ses co-auteurs, montrent que le spectre réalisé suite à une excitation à deux photons, est centré à 2.18 eV et reste relativement stable [219, 225]. Ces observations sont interprétées par une diffusion rapide des porteurs de charges créés à la surface, dans la région intérieure du cristal [225].

Nous avons étudié la décroissance temporelle de l'émission à la surface du monocristal (S-PL) sur une échelle de temps de 12 ns. La figure IV.22 montre cette décroissance collectée à trois énergies différentes : celle correspondant au maximum de la PL (2.296 eV), et celles de part et d'autre de ce maximum (2.214 et 2.385 eV). Nous voyons apparaître une composante au temps court, de l'ordre de la na-

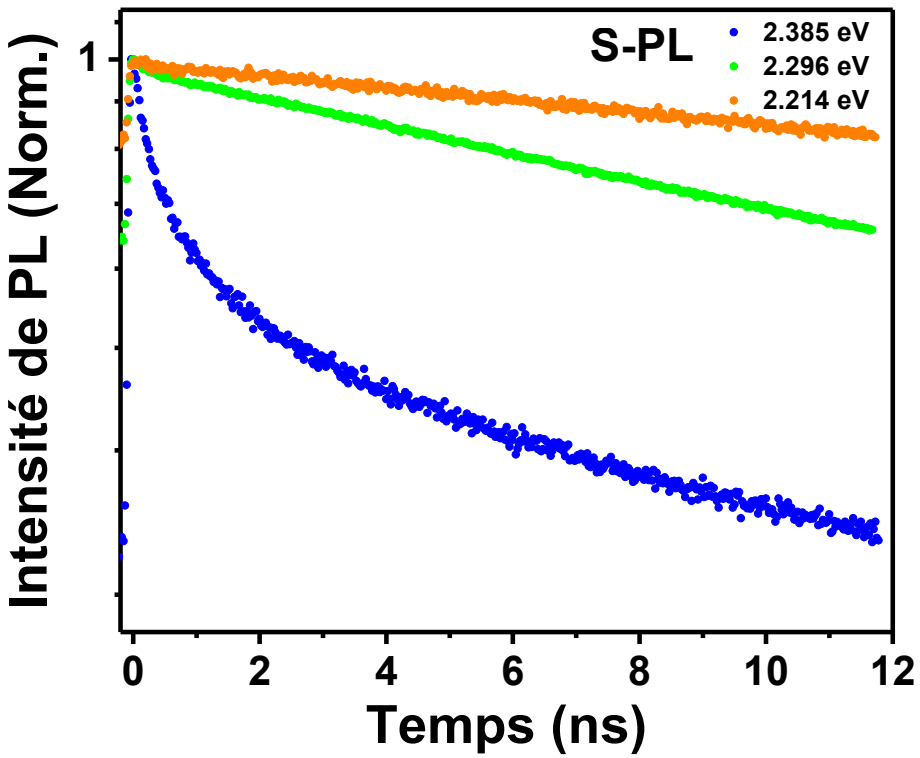


FIGURE IV.22: Décroissance de PL (échelle logarithmique) d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour différentes énergies ; excitation à 400 nm avec une densité de puissance de 200 nJ.cm^{-3}.

noseconde, pour l'énergie proche du bord d'absorption (courbe bleue). L'apparition d'une telle composante rapide a déjà été reportée dans GaAs [239], elle souligne les effets de la réabsorption des photons à haute énergie et la diffusion des porteurs de charges au-delà de la zone d'excitation initiale.

Un temps de décroissance plus long est observé pour des énergies où les photons sont faiblement réabsorbés, ce qui est consistant avec les décroissances plus longues rapportées sur les expériences d'excitation à deux photons, dans lesquelles l'émission collectée est centrée à une énergie correspondant à un phénomène de réabsorption moins important.
Comparons les courbes de PL résolue en temps avec les décroissances temporelles réalisées dans les mêmes conditions expérimentales sur des couches minces de $CH_3NH_3PbBr_3$ (figure IV.23 a,b), nous remarquons que la composante au temps court est moins visible dans la couche mince. Ce résultat est cohérent avec une réabsorption moins importante dans les films minces que dans les monocristaux.

Sur la figure IV.24, nous comparons les décroissances de la PL des monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$ collectées en surface et en transmission, et mesurées à l'énergie du

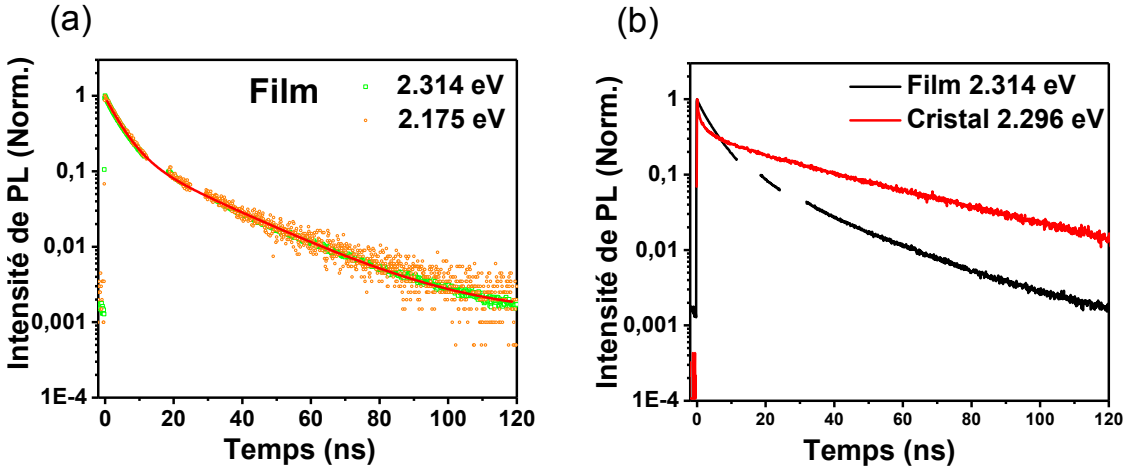


FIGURE IV.23: (a) Décroissance de PL d'un film mince de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour deux énergies différentes. 2.314 eV correspond au maximum de PL (voir figure IV.19). La ligne rouge représente l'ajustement de la courbe de décroissance d'un film mince de $CH_3NH_3PbBr_3$ pour deux énergies de collection différentes, ajustée par une bi-exponentielle avec les temps $t_1 = 4.31 \pm 0.02$ ns et $t_2 = 20.64 \pm 0.08$ ns. (b) Comparaison entre la décroissance de PL du film mince et celle mesurée en surface d'un cristal, pour des énergies correspondant au maximum de PL.

maximum d'émission dans chaque cas : 2.296 eV (540 nm) pour la S-PL et 2.19 eV (566 nm) pour la T-PL. La PL en surface présente une décroissance mono-exponentielle avec un temps caractéristique τ_S de l'ordre de 41.8 ± 0.1 ns. Alors que la luminescence collectée en transmission à travers l'épaisseur du cristal est caractérisée par un temps de montée, que nous avons ajusté avec deux exponentielles ayant des temps caractéristiques $\tau^*_{t1} = 1.8 \pm 0.1$ ns et $\tau^*_{t2} = 17.1 \pm 0.4$ ns, et un temps de décroissance $\tau_{t1} = 71 \pm 3$ ns. Un allongement de 30 ns du temps de décroissance de T-PL par rapport au temps de décroissance de S-PL est observé.

Interprétation du temps de décroisance Dans la configuration T-PL, nous maximisons les contributions de la réabsorption et le recyclage de photons, ce qui a pour effet d'allonger la durée de vie radiative [240, 241]. On s'attend donc à un temps caractéristique de la décroissance de la luminescence collectée à travers l'épaisseur du cristal (T-PL) supérieur à celui de la luminescence provenant de la surface (S-PL).

Interprétation du temps de montée Nous voyons apparaître un temps de montée sur les dynamiques mesurées en transmission (T-PL). Un phénomène similaire a été observé dans des matériaux émetteurs de lumière, comme les fluorophores en solution ou des cristaux à l'état solide. Dans ces matériaux, il a été démontré que le recyclage de photons et le piégeage de la lumière sont à l'origine d'un temps de montée observé sur

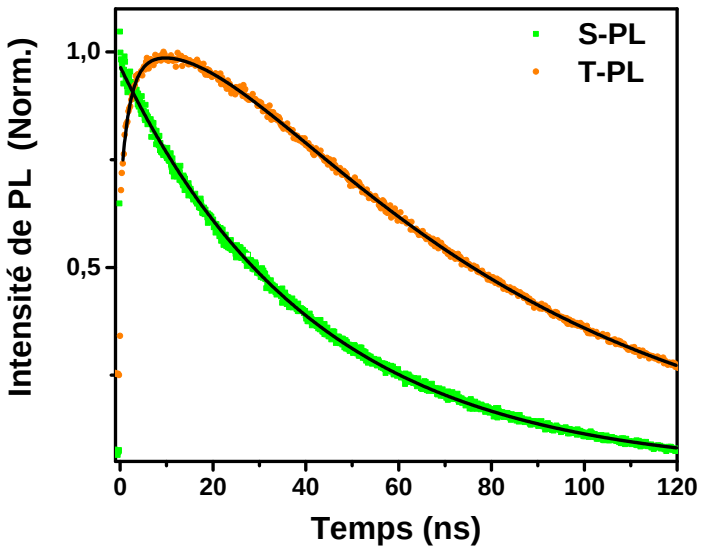


FIGURE IV.24: Décroissances de la S-PL (540 nm/2.296 eV) et de la T-PL (566 nm/2.19 eV) réalisées pour un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$. Les lignes solides correspondent à l'ajustement multi-exponentiel de ces décroissances.

l'émission indirecte, collectée loin de la zone d'excitation de l'échantillon [242–244]. Citons, à titre d'exemple, le cas des cristaux de verre légèrement dopés dans lesquels la longueur de l'absorption dépasse la taille de l'échantillon. Dans ce cas, la lumière subit plusieurs réflexions totales, une fraction de la lumière est alors piégée et se trouve uniformément distribuée à l'intérieur de ces matériaux. Dans le cas de nos échantillons de pérovskites hybrides, la composante haute énergie de l'émission est fortement réabsorbée car la longueur moyenne de l'absorption est d'une centaine de nanomètres, bien plus petite que la longueur de diffusion des porteurs de 1 μm. Mais pour les photons de basse énergie, la longueur d'absorption augmente : 470 μm à 2.214 eV, dépassant largement la longueur de diffusion des porteurs de charge. Dans ce cas, le transport radiatif, défini par l'émission des photons et leur réabsorption à un autre endroit du cristal, l'emporte sur le transport diffusif des porteurs et l'émission peut traverser ainsi des distances relativement importantes par rapport à la taille du cristal.

L'indice de réfraction du matériau à une énergie de 2.214 eV est approximativement égal à 2.22 [108, 218] : les rayons ayant un angle d'incidence supérieur à 27 ° subissent des réflexions totales dans le volume du matériau. Une fraction de la lumière reste alors piégée à l'intérieur du cristal. Nous avons directement observé ce phénomène durant les expériences de PL : la surface du cristal de $CH_3NH_3PbBr_3$

émet une lumière verte, alors que le reste du cristal s'illumine en une couleur jaunâtre. La figure IV.25 montre une photo du cristal de MAPB, qui du fait de sa structure cristallographique cubique croît sous la forme d'un parallélépipède rectangle à base carré. Sur cette figure, on peut voir les deux couleurs d'émission selon la région du cristal.

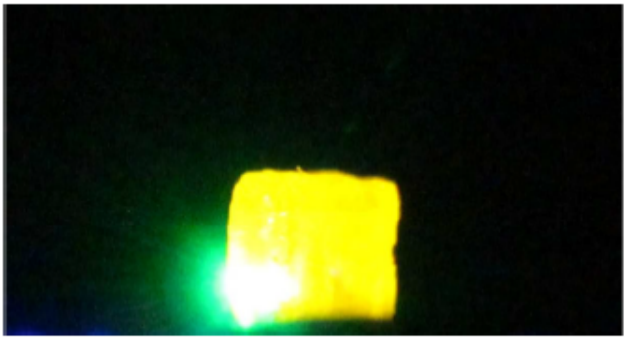


FIGURE IV.25: Image de fluorescence d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$; l'excitation provient de la raie à 325 nm d'un laser He-Cd continu et le spot laser se situe en bas à gauche du cristal.

La lumière jaune qui envahit presque toute l'épaisseur du cristal reflète une distribution uniforme de l'émission indirecte, T-PL, à l'intérieur des monocristaux épais. De plus, le temps de montée détecté sur la T-PL est relativement indépendant de la distance entre l'endroit de l'excitation et celui de la collection.

A nouveau à partir des études de PL résolues en temps, on voit que, pour obtenir des informations sur les propriétés intrinsèques des pérovskites hybrides, il faut prendre des précautions sur les conditions d'excitation et de collection : il faut que le volume de collection de la lumière corresponde précisément à la région directement excitée.

4 Conclusion

Nous avons présenté notre étude sur les propriétés optiques des monocristaux de $CH_3NH_3PbBr_3$, basée sur une combinaison des spectroscopies de cathodoluminescence résolue en profondeur et de photoluminescence à l'état stationnaire et résolue en temps. Cette étude révèle un rôle important du phénomène de la réabsorption dans les propriétés des monocristaux. De plus, nous avons démontré une caractéristique importante dans les pérovskites hybrides, qui est la transparence à une partie de leur luminescence.

Les variabilités relevées dans la littérature sur les spectres d'émission des monocristaux de pérovskites à température ambiante sont essentiellement dues aux effets de la réabsorption et à la transparence partielle du matériau.

L'importance de ces effets de réabsorption est due à la grande largeur d'émission à température ambiante et au bord d'absorption abrupt dans $CH_3NH_3PbBr_3$.

Du fait de la réabsorption, le transport radiatif est le mécanisme dominant du transport de l'excitation à l'intérieur des cristaux millimétriques, par rapport à la diffusion des porteurs de charges, et un piégeage d'une partie de la lumière dans le matériau a lieu.

Le processus de recyclage de photons qui a été précédemment démontré dans des pérovskites iodées n'est pas observable sur les spectres de PL stationnaires mesurés en transmission. Par contre, son impact est nettement visible sur les mesures PL résolues en temps, en transmission : la dynamique de recombinaison est caractérisée par un temps de montée et un temps de décroissance supérieur à la durée de vie intrinsèque de la pérovskite.

Compte tenu de l'effet de la réabsorption et de la transparence partielle du matériau, les mesures des spectres d'émission et des durées de vie dans le cas des monocristaux doivent être effectuées avec des précautions spécifiques si on veut avoir accès aux propriétés intrinsèques du matériau.

Conclusion

Les pérovskites hybrides ont fait depuis 2012 une entrée spectaculaire dans le domaine des cellules solaires à bas coût de production. Etant un matériau semiconducteur relativement nouveau, beaucoup de ses propriétés optoélectroniques ne sont pas encore bien élucidées. Nos travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre de la compréhension des aspects fondamentaux de ce matériau, en vue de l'optimisation de ses performances dans différentes applications.

Ce travail de thèse, essentiellement basé sur des expériences de spectroscopie d'absorption et de photoluminescence à l'état stationnaire et résolue en temps, a été dédié à l'étude des propriétés optiques des pérovskites hybrides tridimensionnelles, de formule générale ABX_3, sous forme de couches minces polycristallines et de monocristaux millimétriques.

Au cours de mes trois ans de thèse, mes travaux de recherche ont été menées suivant deux axes principaux.

Le premier axe a porté sur l'étude des propriétés optiques de la pérovskite hyrbide MAPI, en particulier ses propriétés d'émission à basse température. Notre objectif est une meilleure compréhension des aspects fondamentaux et des mécanismes physiques régissant le comportement performant de ce matériau dans différents dispositifs.

Nous avons présenté dans le chapitre III de ce manuscrit une étude spectroscopique traitant des propriétés optiques et des effets excitoniques dans des monocristaux de MAPI. Nous avons pu montrer que l'investigation des propriétés du matériau monocristallin est d'une importance majeure parce que les monocristaux possèdent une densité de défauts très réduite par rapport aux films minces polycristallins et sont formés d'un seul grain. Nous avons pu mettre en évidence des propriétés intrinsèques de la pérovskite. En particulier, nous avons observé pour la première fois l'émission des excitons libres à des températures cryogéniques dans ce matériau. Cette émission est définie par un pic très fin, de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 5 meV, sur le spectre de PL du monocristal.

La comparaison entre les propriétés optiques des monocristaux et ceux des films minces a révélé que l'émission de ces derniers est majoritairement due aux défauts. La densité de défauts élevée dans les couches minces polycristallines et la variabilité de leur morphologie au niveau microscopique empêchent l'observation de l'exciton libre.

De l'analyse de l'évolution thermique du pic d'exciton libre, nous avons montré un fort couplage entre les électrons et les phonons du réseau cristallin, notamment les phonons optiques longitudinaux LO.
Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes également intéressés à l'impact de la transition de phase tétragonale-orthorhombique sur les propriétés optiques et les comportements excitoniques de MAPI. Le comportement thermique en absorption et en émission de MAPI a été étudié afin d'évaluer les variations en intensité, en largeur et en décroissance temporelle de chaque raie. Nous avons expliqué ce comportement thermique par la présence des inclusions tétragonales dans la phase orthorhombique à basse température.

Le second axe de cette thèse a traité du phénomène de réabsorption dans des monocristaux de MAPbBr et son impact sur ses propriétés d'émission, évalué par la combinaison de plusieurs expériences : PL à l'état stationnaire et résolue en temps, spectroscopie de cathodoluminescence. Nos résultats montrent qu'un phénomène de réabsorption se produit dans les monocristaux de pérovskites et expliquent la variabilité des propriétés optiques reportées dans la littérature.
De plus, bien qu'ils soient d'une épaisseur millimétrique, les monocristaux de pérovskites hybrides 3D présentent une transparence partielle à leur propre photoluminescence. Cette propriété, en contraste avec la plupart des semiconducteurs inorganiques classiques, élargit l'horizon des applications associées à ce matériau.

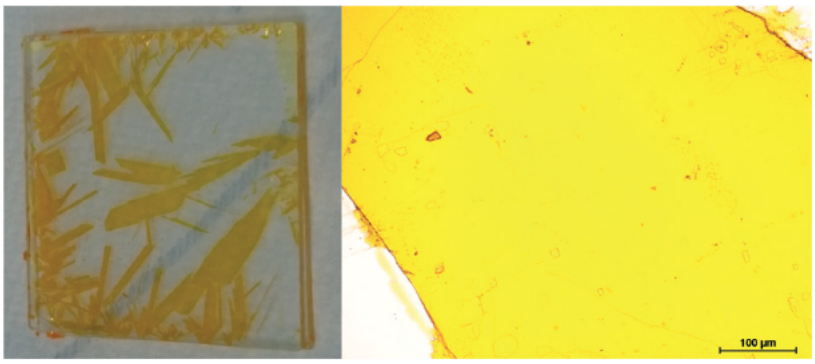


FIGURE IV.26: Images optiques des cristaux de PEPI obtenus par la méthode dite AVCC pour « Anti-solvent Vapor-assisted Capping Crystallization » [28]

Les résultats que nous avons obtenus pendant cette thèse, en particulier pour les monocristaux millimétriques, ont permis non seulement de progresser au niveau de la compréhension fondamentale du matériau, mais également d'orienter les méthodes de synthèse chimique. Des monocristaux en feuillets 2D (figure IV.26) et des monocristaux 2D/3D ont été synthétisés. Au niveau des caractérisations optiques, nous avons mis en place une expérience de micro-photoluminescence pour pouvoir étudier plus finement les relations entre propriétés optiques et structure morphologique, compléter le scénario sur les propriétés d'émission à basse température et leur comportement en fonction de la température, notamment autour de la transition de phase. Ces études basées sur la microPL sont des expériences en cours.

Annexe A

Déconvolution des pics d'émission

La largeur des pics d'émission excitonique est généralement le résultat d'effets homogène et inhomogène. Dans les semiconducteurs typiques, la contribution inhomogène est corrélée au désordre et à la présence des impuretés dans le matériau, alors que l'élargissement homogène est essentiellement déterminé par l'interaction des excitons avec les phonons optiques et acoustiques. L'élargissement inhomogène est associé à une forme gaussienne, tandis qu'une forme lorentzienne est induite par les effets homogènes [245].

Par conséquent, nous avons procédé par déconvolution des pics d'émission, observés pour chaque température, selon une fonction de type Voigt, qui est une convolution de pics gaussiens et lorentziens. La figure A.1 présente quelques-uns de ces spectres de photoluminescence.

La séparation de différentes contributions des spectre d'émission est complexe. Pour améliorer la précision, nous avons procédé à des mesures répétées sur différents échantillons en fonction de la température et de la fluence. Ces jeux de données ont été ajustés par une procédure « global ». Nous constatons que trois pics sont à considérer dans le processus d'ajustement pour bien décrire la bande à basse énergie, un quatrième pic décrit l'allure du pic excitonique fin à haute énergie.

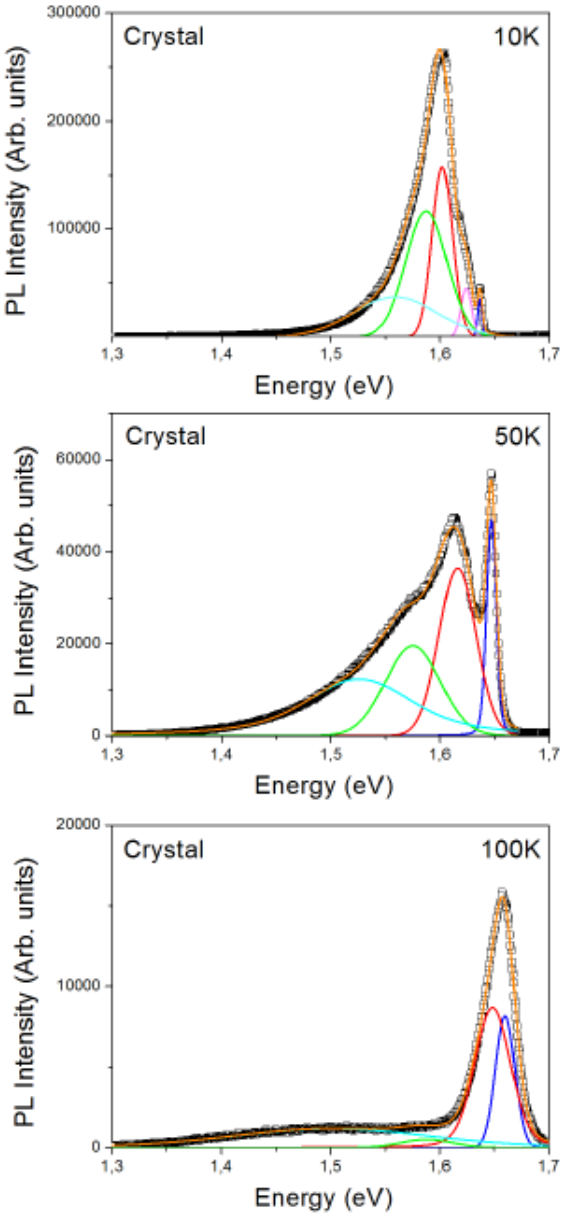


FIGURE A.1: Ajustement des spectres d'émission des monocristaux de $CH_3NH_3PbI_3$ par des fonctions de Voigt, à différentes températures

Annexe B

Simulation des spectres de cathodoluminescence

Les spectres de cathodoluminescence (CL) ont été calculés en se basant sur la procédure décrite par Gelhausen et al. [232]. Nous supposons que le spectre à 2 kV n'est pas modifié par l'effet de la réabsorption du fait de la très faible profondeur de pénétration à cette tension d'accélération (environ 14 nm). Les profils de déposition d'énergie g(z,V) ont été simulés pour chaque valeur de la tension d'accélération V en utilisant une simulation Monte Carlo. En négligeant l'effet de la réabsorption dans un premier temps, l'intensité de CL est proportionnelle à l'énergie de déposition intégrée sur la profondeur.
Ensuite, l'intensité de CL, pour une énergie donnée, est corrigée de l'effet de la réabsorption en multipliant le profil de l'énergie de déposition par un terme dépendant de l'énergie selon l'équation suivante :

$$I(h\nu, V) = \int_0^{10\mu m} g(z, V) e^{-\propto(h\nu)z} \mathrm{dz} \tag{B.1}$$

Nous avons calculé cette intensité corrigée pour approximativement 25 énergies situées dans la partie du spectre d'émission proche du bord d'absorption. Finalement, les spectres de CL sont calculés en multipliant l'intensité de l'absorption corrigée par l'intensité normalisée du pic de CL correspondant à une tension d'accélération de 2 kV, libre des effets de réabsorption, $I_s(h\nu)$:

$$I_{CL}(h\nu, V) = I_s(h\nu) \int_0^{10\mu m} g(z, V) e^{-\propto(h\nu)z} \mathrm{dz} \tag{B.2}$$

Ce modèle ne considère pas les effets de diffusion des porteurs de charge et de recyclage de photons à l'intérieur du matériau.

Annexe C

Coefficient d'absorption de $CH_3NH_3PbBr_3$

Le coefficient d'absorption du monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ (figure C.1) a été obtenu d'une part à partir des mesures ellipsométriques effectuées par Park et al. [29] et d'autre part, pour la queue d'absorption à basse énergie, à partir de mesures de transmission effectuées au LAC.

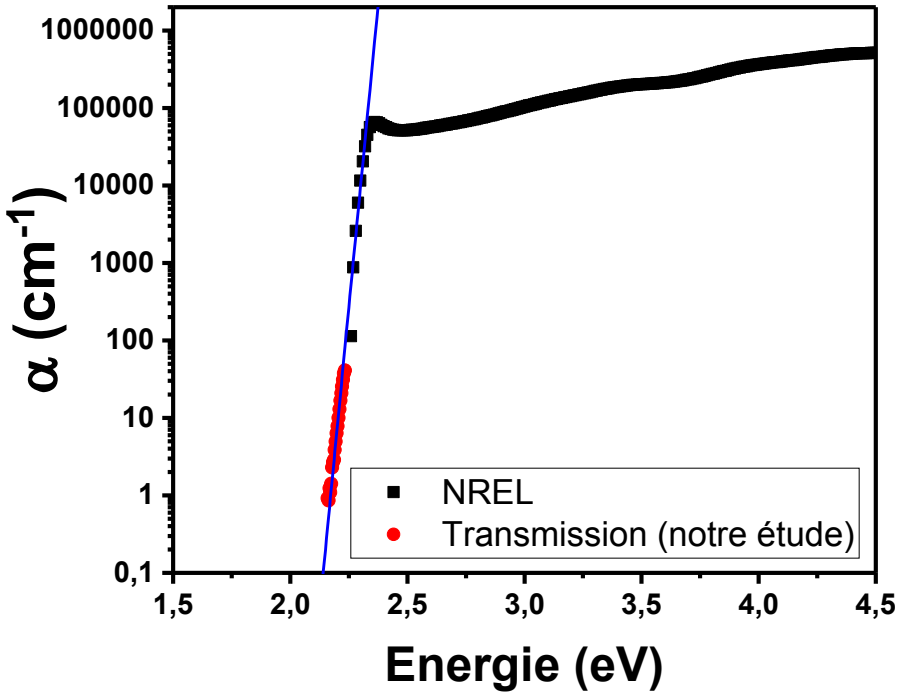


FIGURE C.1: Coefficient d'absorption d'un monocristal de $CH_3NH_3PbBr_3$ obtenu par des mesures d'ellipsométrie (Park et al. [29] et des mesures d'absorption en transmission. La ligne bleue montre la pente de la queue d'Urbach.

En effet, les mesures des coefficients d'absorption dans un spectrophotomètre standard, sont généralement limitées à une densité optique approximative égale à 8. Par conséquent, dans le cas d'un monocristal épais, ces mesures nous permettent d'accéder uniquement à la queue d'absorption. L'ajustement de cette dernière donne une énergie d'Urbach de 13.9 meV, en bon accord avec des valeurs rapportées pour des couches minces [246].

Bibliographie

[1] NREL. Photovoltaic Research — NREL, http ://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency chart.jpg.

[2] Jeong-hyeok Im, Hui-seon Kim, and Nam-gyu Park. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition of $CH_3NH_3PbI_3$. *APL Materials*, 2, 2015.

[3] Dongqin Bi, Soo-Jin Moon, Leif Häggman, Gerrit Boschloo, Lei Yang, Erik M. J. Johansson, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, and Anders Hagfeldt. Using a two-step deposition technique to prepare perovskite ($CH_3NH_3PbI_3$) for thin film solar cells based on ZrO_2 and TiO_2 mesostructures. *RSC Advances*, 3(41) :18762, 2013.

[4] Brandon R Sutherland, Sjoerd Hoogland, Michael M Adachi, Pongsakorn Kanjanaboos, Chris T O Wong, Jeffrey J Mcdowell, Jixian Xu, Oleksandr Voznyy, Zhijun Ning, Arjan J Houtepen, and Edward H Sargent. Perovskite Thin Films via Atomic Layer Deposition. *Advanced Materials*, 27 :53–58, 2015.

[5] Yabing Qi Luis K. Ono, Matthew R. Leyden, Shenghao Wang. Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition. *Journal of Materials Chemistry A : Materials for energy and sustainability*, 4 :6693–6713, 2016.

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

[7] Youxuan Sun Dongshen Yuan et al. Yangyang Dang, Yang Liu. Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $CH_3NH_3PbI_3$. *CrystEngComm*, 17 :665–670, 2015.

[8] R. Comin M. Yuan E. Alarousu A. Buin Y. Chen S. Hoogland et al. D. Shi, V. Adinolfi. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 347 :519–522, 2015.

[9] Qingfeng Dong, Yanjun Fang, Yuchuan Shao, Padhraic Mulligan, Jie Qiu, Lei Cao, and Jinsong Huang. Electron-hole diffusion lengths > 175 m m in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals. *Science*, 347 :967, 2015.

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

[11] Zonghao Liu, Meng Zhang, Xiaobao Xu, Lingling Bu, Wenjun Zhang, Wenhui Li, Zhixin Zhao, Mingkui Wang, Yi-Bing Cheng, and Hongshan He. p-Type mesoscopic NiO as an active interfacial layer for carbon counter electrode based perovskite solar cells. *Dalton Trans.*, 44(9) :3967–3973, 2015.

[12] Van Cao Nguyen, Hiroyuki Katsuki, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi. Optically pumped lasing in single crystals of organometal halide perovskites prepared by cast-capping method. *Applied Physics Letters*, 108(26) :1–6, 2016.

[13] Wan-Jian Yin, Tingting Shi, and Yanfa Yan. Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. *Advanced Materials*, 26(27) :4653–4658, 2014.

[14] Laurent Pedesseau, Jean Marc Jancu, Alain Rolland, Emmanuelle Deleporte, Claudine Katan, and Jacky Even. Electronic properties of 2D and 3D hybrid organic/inorganic perovskites for optoelectronic and photovoltaic applications. *Optical and Quantum Electronics*, 46(10) :1225–1232, 2014.

[15] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Jean-marc Jancu, and Claudine Katan. Importance of Spin-Orbit Coupling in Hybrid Organic -Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(7) :2999–3005, 2013.

[16] Paolo Umari, Edoardo Mosconi, Filippo De Angelis, K. Uchida, and N. Miura. Relativistic GW calculations on $CH_3NH_3PbI_3$ and $CH_3NH_3SnI_3$ Perovskites for Solar Cell Applications. *Scientific Reports*, 4 :395502, mar 2014.

[17] Yuhei Ogomi, Atsushi Morita, Syota Tsukamoto, Takahiro Saitho, Naotaka Fujikawa, Qing Shen, Taro Toyoda, Kenji Yoshino, Shyam S. Pandey, Tingli Ma, and Shuzi Hayase. $CH_3NH_3Sn_xPb_{1-x}I_3$ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(6) :1004–1011, mar 2014.

[18] G. Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, volume 38. Taylor & Francis, 1991.

[19] Mark Fox. *Optical properties of solids*. Oxford Master Series in Physics.

[20] Valerio D'Innocenzo, Ajay Ram Srimath Kandada, Michele De Bastiani, Marina Gandini, and Annamaria Petrozza. Tuning the light emission properties

by band gap engineering in hybrid lead-halide perovskite. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(51) :17730–17733, 2014.

[21] Giulia Grancini, Sergio Marras, Mirko Prato, Cinzia Giannini, Claudio Quarti, Filippo De Angelis, Michele De Bastiani, Giles E Eperon, Henry J Snaith, Liberato Manna, and Annamaria Petrozza. The Impact of the Crystallization Processes on the Structural and Optical Properties of Hybrid Perovskite Films for Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(21) :3836–3842, 2014.

[22] Jean-Claude. Tolédano. *Bases physiques de la plasticité des solides*. Éditions de l'École polytechnique, 2007.

[23] Valerio D'Innocenzo, Giulia Grancini, Marcelo J P Alcocer, Ajay Ram Srimath Kandada, Samuel D Stranks, Michael M Lee, Guglielmo Lanzani, Henry J Snaith, and Annamaria Petrozza. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nat. Commun.*, 5 :3586, 2014.

[24] Christian Wehrenfennig, Mingzhen Liu, Henry J Snaith, Michael B Johnston, and Laura M Herz. Charge carrier recombination channels in the low-temperature phase of organic- inorganic lead halide perovskite thin films Charge carrier recombination channels in the low-temperature phase of organic-inorganic lead halide perovskite thin films. *APL Materials*, 081513(2014) :0–10, 2015.

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

[26] Yanjun Fang, Qingfeng Dong, Yuchuan Shao, Yongbo Yuan, and Jinsong Huang. Highly narrowband perovskite single - crystal photodetectors enabled by surface - charge recombination. *Nature Photonics*, 9 :679–686, 2015.

[27] Bo Wu, Huy Tiep Nguyen, Zhiliang Ku, Guifang Han, David Giovanni, Nripan Mathews, Hong Jin Fan, and Tze Chien Sum. Discerning the Surface and Bulk Recombination Kinetics of Organic ?Inorganic Halide Perovskite Single Crystals. *Advanced Energy Materials*, 6(14) :1–9, 2016.

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

[29] Ji-Sang Park, Sukgeun Choi, Yong Yan, Ye Yang, Joseph M. Luther, Su-Huai Wei, Philip Parilla, and Kai Zhu. Electronic Structure and Optical Properties

of alpha-CH_3NH_3 $PbBr_3$ Perovskite Single Crystal. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21) :4304–4308, nov 2015.

[30] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Gratzel. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells : improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science*, 9(6) :1989–1997, 2016.

[31] Samuel D Stranks, Giles E Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J P Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M Herz, Annamaria Petrozza, and Henry J Snaith. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, 342 :341–344, 2013.

[32] Tze Chien Sum Guichauan Xing, Nripan Mathews, Shuangyong Sun, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Michael Graetzel, Subodh Mhaisalkar. Title : Long-Range Balanced Electron and Hole Transport Lengths in Organic-Inorganic $CH_3NH_3PbI_3$. *Science*, 342 :344, 2013.

[33] Guichuan Xing, Nripan Mathews, Swee Sien Lim, Natalia Yantara, Xinfeng Liu, Dharani Sabba, Michael Grätzel, Subodh Mhaisalkar, and Tze Chien Sum. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat. Mater.*, 13 :476, 2014.

[34] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2 :591, 2012.

[35] Constantinos C. Stoumpos, Christos D. Malliakas, and Mercouri G. Kanatzidis. Organic Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations : Unique Semiconductors , with Phase Transitions and Near- - infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic Chemistry*, 52(15) :9019–9038, 2013.

[36] Norman Pellet, Peng Gao, Giuliano Gregori, Tae Youl Yang, Mohammad K. Nazeeruddin, Joachim Maier, and Michael Gratzel. Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(12) :3151–3157, 2014.

[37] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, & Sang, and Il Seok. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 517 :476, 2014.

[38] Joshua J Choi, Xiaohao Yang, Zachariah M Norman, Simon J L Billinge, and Jonathan S Owen. Structure of Methylammonium Lead Iodide Within Mesoporous Titanium Dioxide : Active Material in High Performance Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 14 :127, 2013.

[39] James M. Ball, Michael M. Lee, Andrew Hey, Henry J. Snaith, A. J. Heeger, S. C. Moratti, A. B. Holmes, M. Grätzel, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Gratzel, N.-G. Park, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, and A. N. Tiwari. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 6(6) :1739, 2013.

[40] Felix Deschler, Michael Price, Sandeep Pathak, Lina E Klintberg, Daviddominik Jarausch, Ruben Higler, Sven Hu, Tomas Leijtens, Samuel D Stranks, Henry J Snaith, Mete Atatu, Richard T Phillips, and Richard H Friend. High Photoluminescence E ffi ciency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors. pages 1–6, 2014.

[41] Tsung Sheng Kao, Yu Hsun Chou, Chun Hsien Chou, Fang Chung Chen, and Tien Chang Lu. Lasing behaviors upon phase transition in solution-processed perovskite thin films. *Applied Physics Letters*, 105(23) :10–15, 2014.

[42] K. Chondroudis and C. R. Kagan. Organic – inorganic electronics. *IBM J. RES & DEV*, 45(1) :29–45, 2001.

[43] C. R. Kagan, D.B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. *Science*, 286 :945, 1999.

[44] Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N. Murakami, and Henry J. Snaith. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107) :643–647, 2012.

[45] Yang Yan Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu. Interface engineering of highly efficient perosvkite solar cells. *Science*, 345 :542, 2014.

[46] Feng Hao, Constantinos C. Stoumpos, Duyen Hanh Cao, Robert P. H. Chang, and Mercouri G. Kanatzidis. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(6) :489–494, 2014.

[47] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17) :6050–6051, 2009.

[48] Brian O Regan, Michael Gratzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 353 :737, 1991.

[49] Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, and Nam-Gyu Park. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale*, 3(10) :4088, oct 2011.

[50] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Seungchan Ryu, and Sang Il Seok. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13 :1–7, 2014.

[51] Dongqin Bi, Chenyi Yi, Jingshan Luo, Jean-David Décoppet, Fei Zhang, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Xiong Li, Anders Hagfeldt, and Michael Gratzel. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than21 %. *Nature Energy*, 1 :16142, 2016.

[52] Ye Yang, Mengjin Yang, Zhen Li, Ryan Crisp, Kai Zhu, and Matthew C. Beard. Comparison of Recombination Dynamics in $CH_3NH_3PbBr_3$ and $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Films : Influence of Exciton Binding Energy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(23) :4688–4692, dec 2015.

[53] Fuguo Zhang, Xichuan Yang, Haoxin Wang, Ming Cheng, Jianghua Zhao, and Licheng Sun. Structure Engineering of Hole–Conductor Free Perovskite-Based Solar Cells with Low-Temperature-Processed Commercial Carbon Paste As Cathode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(18) :16140–16146, 2014.

[54] Yuzhuan Xu, Jiangjian Shi, Songtao Lv, Lifeng Zhu, Juan Dong, Huijue Wu, Yin Xiao, Yanhong Luo, Shirong Wang, Dongmei Li, Xianggao Li, and Qingbo Meng. Simple Way to Engineer Metal–Semiconductor Interface for Enhanced Performance of Perovskite Organic Lead Iodide Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(8) :5651–5656, 2014.

[55] Sigalit Aharon, Bat El Cohen, and Lioz Etgar. Hybrid Lead Halide Iodide and Lead Halide Bromide in Efficient Hole Conductor Free Perovskite Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30) :17160–17165, 2014.

[56] Sigalit Aharon, Shany Gamliel, Bat El Cohen, and Lioz Etgar. Depletion region effect of highly efficient hole conductor free $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22) :10512, 2014.

[57] Waleed Abu Laban and Lioz Etgar. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells. *Energy {&} Environmental Science*, 6(11) :3249, 2013.

[58] Jérémie Werner, Ching-Hsun Weng, Arnaud Walter, Luc Fesquet, Johannes Peter Seif, Stefaan De Wolf, Bjoern Niesen, and Christophe Ballif. Efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with cell area ¿1 cm2. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(1) :161–166, 2016. PMID : 26687850.

[59] Steve Albrecht, Michael Saliba, Juan Pablo Correa Baena, Felix Lang, Lukas Kegelmann, Mathias Mews, Ludmilla Steier, Antonio Abate, Jorg Rappich, Lars Korte, Rutger Schlatmann, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Anders Hagfeldt, Michael Gratzel, and Bernd Rech. Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. *Energy Environ. Sci.*, 9 :81–88, 2016.

[60] G.C. Papavassiliou. Three- and low-dimensional inorganic semiconductors. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(3-4) :125–270, 1997.

[61] Teruya Ishihara, Jun Takahashi, and Takenari Goto. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors ($C_nH_{2n+1}NH_3)_2$ PbI_4. *Physical Review B*, 42(17) :11099–11107, dec 1990.

[62] Chonghea Li, Xionggang Lu, Weizhong Ding, Liming Feng, Yonghui Gao, Ziming Guo, IUCr, Terakubo N., Mizuseki H., Kawazoe Y., Yoshikawa A., and Fukuda T. Formability of ABX_3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 64(6) :702–707, dec 2008.

[63] R D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5) :751–767, 1976.

[64] Clive D. Chandler, Christophe. Roger, and Mark J. Hampden-Smith. Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. *Chemical Reviews*, 93(3) :1205–1241, 1993.

[65] Y H Chang and C H Park. First-Principles Study of the Structural and the Electronic Properties of the Lead-Halide-Based Inorganic-Organic Perovskites $CH_3NH_3PbX_3$ and $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I). *Journal of the Korean Physical Society*, 44(4) :889–893, 2004.

[66] S N Ruddlesden, P Popper, and IUCr. The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure. *Acta Crystallographica*, 11(1) :54–55, jan 1958.

[67] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang. Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 113(6) :2328–2330, 1991.

[68] D.B. Mitzi, C.A. Feild, Z. Schlesinger, and R.B. Laibowitz. Transport, Optical, and Magnetic Properties of the Conducting Halide Perovskite $CH_3NH_3SnI_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 114(1) :159–163, jan 1995.

[69] Bing Cai, Yedi Xing, Zhou Yang, Wen-Hua Zhang, and Jieshan Qiu. High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites. *Energy & Environmental Science*, 6(5) :1480, 2013.

[70] Konrad Wojciechowski, Michael Saliba, Tomas Leijtens, Antonio Abate, and Henry J Snaith. Sub-150C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energy Environ. Sci.*, 7(3) :1142–1147, 2014.

[71] Qi Wang, Yuchuan Shao, Qingfeng Dong, Zhengguo Xiao, Yongbo Yuan, and Jinsong Huang. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process. *Energy Environ. Sci.*, 7(7) :2359–2365, 2014.

[72] David B. Mitzi*. Thin-Film Deposition of OrganicInorganic Hybrid Materials. *Chemistry of Materials*, 13(10) :3283–3298, 2001.

[73] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499(7458) :316–9, jul 2013.

[74] Qi Chen, Huanping Zhou, Tze-Bin Song, Song Luo, Ziruo Hong, Hsin-Sheng Duan, Letian Dou, Yongsheng Liu, and Yang Yang. Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells. *Nano Letters*, 14(7) :4158–4163, 2014.

[75] Chao Ying, Chengwu Shi, Ni Wu, Jincheng Zhang, and Mao Wang. A two-layer structured PbI_2 thin film for efficient planar perovskite solar cells. *Nanoscale*, 7(28) :12092–12095, 2015.

[76] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467) :395–398, sep 2013.

[77] Olga Malinkiewicz, Aswani Yella, Yong Hui Lee, Guillermo Minguez Mínguez Espallargas, Michael Graetzel, Mohammad K. Nazeeruddin, and Henk J. Bolink. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. *Nature Photonics*, 8(2) :128–132, 2014.

[78] Beom-Soo Kim, Tae-Min Kim, Min-Soo Choi, Hyun-Sub Shim, and Jang-Joo Kim. Fully vacuum–processed perovskite solar cells with high open circuit voltage using MoO_3/NPB as hole extraction layers. *Organic Electronics*, 17 :102–106, 2015.

[79] Matthew R Leyden, Luis K Ono, Sonia R Raga, Yuichi Kato, Shenghao Wang, and Yabing Qi. High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition. *J. Mater. Chem. A*, 2(44) :18742–18745, 2014.

[80] Paifeng Luo, Zhaofan Liu, Wei Xia, Chenchen Yuan, Jigui Cheng, and Yingwei Lu. A simple in situ tubular chemical vapor deposition processing of large-scale efficient perovskite solar cells and the research on their novel roll-over phenomenon in J-V curves. *J. Mater. Chem. A*, 3(23) :12443–12451, 2015.

[81] Paifeng Luo, Zhaofan Liu, Wei Xia, Chenchen Yuan, Jigui Cheng, Chenxi Xu, and Yingwei Lu. Chlorine-conducted defect repairment and seed crystal-mediated vapor growth process for controllable preparation of efficient and stable perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3(45) :22949–22959, 2015.

[82] Kangning Liang, , * David B. Mitzi, and Michael T. Prikas. Synthesis and Characterization of OrganicInorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique. *Chemistry of Materials*, 10(1) :403–411, 1998.

[83] David Grosso. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *Journal of Materials Chemistry*, 21(43) :17033, 2011.

[84] David J Lewis and Paul O'Brien. Ambient pressure aerosol-assisted chemical vapour deposition of $(CH_3NH_3)PbBr_3$, an inorganic-organic perovskite important in photovoltaics. *Chemical Communications*, 50(48) :6319–21, 2014.

[85] Jingbi You, Ziruo Hong, Yang (Michael) Yang, Qi Chen, Min Cai, Tze-Bin Song, Chun-Chao Chen, Shirong Lu, Yongsheng Liu, Huanping Zhou, and Yang Yang. Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility. *ACS Nano*, 8(2) :1674–1680, feb 2014.

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

[87] Tom Baikie, Yanan Fang, Jeannette M Kadro, Martin Schreyer, Fengxia Wei, Subodh G Mhaisalkar, Michael Graetzel, Tim J White, M G Kanatzidis, J E Moser, M Grätzel, and N G Park. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemisty A*, 1 :5628, 2013.

[88] Hong-Hua Fang, Raissa Raissa, Mustapha Abdu-Aguye, Sampson Adjokatse, Graeme R Blake, Jacky Even, and Maria Antonietta Loi. Photophysics of Organic-Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskite Single Crystals. *Adv. Funct. Mater.*, 25(16) :2378–2385, 2015.

[89] J R Haynes and J A Hornbeck. Trapping of Minority Carriers in Silicon. II. n -Type Silicon. *Physical Review*, 100(2) :606–615, oct 1955.

[90] Pabitra K Nayak, David T Moore, Bernard Wenger, Simantini Nayak, Amir A Haghighirad, Adam Fineberg, Nakita K Noel, Obadiah G Reid, Garry Rumbles, Philipp Kukura, Kylie A Vincent, and Henry J Snaith. Mechanism for rapid growth of organic–inorganic halide perovskite crystals. *Nature Communications*, 7 :1–8, 2016.

[91] Miguel Anaya, Juan F Galisteo-López, Mauricio E Calvo, Cefe López, and Hernán Míguez. Photophysical Analysis of the Formation of Organic–Inorganic Trihalide Perovskite Films : Identification and Characterization of Crystal Nucleation and Growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(5) :3071–3076, 2016.

[92] Himchan Cho, Su-Hun Jeong, Min-Ho Park, Young-Hoon Kim, Christoph Wolf, Chang-Lyoul Lee, Jin Hyuck Heo, Aditya Sadhanala, NoSoung Myoung, Seunghyup Yoo, Sang Hyuk Im, Richard H. Friend, and Tae-Woo Lee. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science*, 350(6265), 2015.

[93] Katsuhiko Hasebe Yukihiko Kawamura, Hiroyuki Mashiyama. Structural Study on Cubic – Tetragonal Transition of $CH_3NH_3PbI_3$. *J. Phys. Soc.. Jpn.*, 71(7) :1694–1697, 2002.

[94] I. P. Swainson, R. P. Hammond, C. Soullière, O. Knop, and W. Massa. Phase transitions in the perovskite methylammonium lead bromide, $CH_3ND_3PbBr_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 176(1) :97–104, nov 2003.

[95] R.E. Wasylishen, Osvald Knop, and J.B. Macdonald. Cation rotation in methylammonium lead halides. *Solid State Communications*, 56(7) :581–582, nov 1985.

[96] Noriko Onoda-Yamamuro, Takasuke Matsuo, and Hiroshi Suga. Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II)†. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(12) :1383–1395, 1990.

[97] Douglas H Fabini, Tom Hogan, Hayden A Evans, Constantinos C Stoumpos, Mercouri G Kanatzidis, and Ram Seshadri. Dielectric and thermodynamic signatures of low-temperature glassy dynamics in the hybrid perovskites ch$_3$nh$_3$pbi$_3$ and hc (nh$_2$)$_2$pbi$_3$. *The journal of physical chemistry letters*, 7(3) :376–381, 2016.

[98] T. Jesper Jacobsson, L. Josef Schwan, Mikael Ottosson, Anders Hagfeldt, and Tomas Edvinsson. Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction. *Inorganic Chemistry*, 54(22) :10678–10685, nov 2015.

[99] Claudio Quarti, Edoardo Mosconi, James M. Ball, Valerio D'Innocenzo, Chen Tao, Sandeep Pathak, Henry J. Snaith, Annamaria Petrozza, Filippo De Angelis, F. De Angelis, G. Gigli, F. De Angelis, R. Mosca, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition : implications for perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 9(1) :155–163, 2016.

[100] T. Jesper Jacobsson, Wolfgang Tress, Juan-Pablo Correa-Baena, Tomas Edvinsson, and Anders Hagfeldt. Room Temperature as a Goldilocks Environment for $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cells : The Importance of Temperature on Device Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 :acs.jpcc.6b02858, may 2016.

[101] Ivo Borriello, Giovanni Cantele, and Domenico Ninno. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(23) :1–9, 2008.

[102] Filippo De Angelis Anna Amat, Edoardo Mosconi, Enrico Ronca, Claudio Quarti, Paolo Umari, Md. K.. Nazeeruddin, Michael Grätzel. Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites : Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting. *Nano Lett.*, 14 :3608, 2014.

[103] Jarvist M Frost, Keith T Butler, Federico Brivio, Christopher H Hendon, Mark van Schilfgaarde, and Aron Walsh. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 14(5) :2584–2590, 2014.

[104] Aron Walsh. Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C*, 119(11) :5755–5760, 2015.

[105] 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. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(22) :11566–11572, 2014.

[106] J Even, L Pedesseau, M Dupertuis, J Jancu, and C Katan. Electronic model for self-assembled hybrid organic / perovskite semiconductors : Reverse band edge electronic states ordering and spin-orbit coupling. *Physical Review B*, 205301 :3–6, 2012.

[107] Soline Boyer-Richard, Claudine Katan, Boubacar Traoré, Reinhard Scholz, Jean Marc Jancu, and Jacky Even. Symmetry-Based Tight Binding Modeling of Halide Perovskite Semiconductors. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(19) :3833–3840, 2016.

[108] Ji-Sang Park, Sukgeun Choi, Yong Yan, Ye Yang, Joseph M. Luther, Su-Huai Wei, Philip Parilla, and Kai Zhu. Electronic Structure and Optical Properties of α-$CH_3NH_3PbBr_3$ Perovskite Single Crystal. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21) :4304–4308, nov 2015.

[109] Giacomo Giorgi, Jun Ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, and Koichi Yamashita. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite : A density functional analysis. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(24) :4213–4216, dec 2013.

[110] Gray Dwight. American Institute of Physics Handbook : Dwight E. Gray (Ed.).

[111] Kenichiro Tanaka, Takayuki Takahashi, Takuma Ban, Takashi Kondo, Kazuhito Uchida, and Noboru Miura. Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-. *Solid State Commun.*, 127 :619–623, 2003.

[112] I B Koutselas, L Ducasse, and G C Papavassiliou. Electronic properties of three- and low-dimensional semiconducting materials with Pb halide and Sn halide units. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8(9) :1217–1227, feb 1996.

[113] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida, and N. Miura. Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound $(CH_3NH_3)PbI_3$. *Physica B : Condensed Matter*, 201 :427–430, jul 1994.

[114] A M Guloy D.B. Mitzi, C.A. Feild, W. T.A. Harrison. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 369 :467–469, 1994.

[115] Carlito S. Ponseca, Tom J. Savenije, Mohamed Abdellah, Kaibo Zheng, Arkady Yartsev, Tobjörn Pascher, Tobias Harlang, Pavel Chabera, Tonu Pullerits, Andrey Stepanov, Jean-Pierre Wolf, and Villy Sundström. Organometal Halide

Perovskite Solar Cell Materials Rationalized : Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14) :5189–5192, apr 2014.

[116] F Meillaud, A. Shah, C Droz, E Vallat-Sauvain, and C Miazza. Efficiency limits for single junction and tandem solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18-19) :2952–2959, 2006.

[117] Feng Hao, Constantinos C. Stoumpos, Robert P H Chang, and Mercouri G. Kanatzidis. Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(22) :8094–8099, 2014.

[118] Teck Ming Koh, Kunwu Fu, Yanan Fang, Shi Chen, T. C. Sum, Nripan Mathews, Subodh G. Mhaisalkar, Pablo P. Boix, and Tom Baikie. Formamidinium-Containing Metal-Halide : An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(8) :140117105541008, 2013.

[119] Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Christopher Menelaou, Michael B. Johnston, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. Supplementary information Formamidinium of Formamidinium lead trihalide : a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(3) :982, 2014.

[120] Qifeng Han, Sang-Hoon Bae, Pengyu Sun, Yao-Tsung Hsieh, Yang Michael Yang, You Seung Rim, Hongxiang Zhao, Qi Chen, Wangzhou Shi, Gang Li, and Yang Yang. Single Crystal Formamidinium Lead Iodide ($FAPbI_3$) : Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties. *Advanced Materials*, 28 :n/a–n/a, jan 2016.

[121] Jeremy L. Knutson, James D. Martin, and David B. Mitzi. Tuning the band gap in hybrid tin iodide perovskite semiconductors using structural templating. *Inorganic Chemistry*, 44(13) :4699–4705, 2005.

[122] Jeong-Hyeok Im, Jaehoon Chung, Seung-Joo Kim, and Nam-Gyu Park. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer ($CH_3CH_2NH_3$)PbI_3. *Nanoscale Research Letters*, 7(1) :353, 2012.

[123] Fengjun Ye, Wenqiang Yang, Deying Luo, Rui Zhu, and Qihuang Gong. Applications of cesium in the perovskite solar cells. *Journal of Semiconductors*, 38(1) :011003, 2017.

[124] Hyosung Choi, Jaeki Jeong, Hak-Beom Kim, Seongbeom Kim, Bright Walker, Gi-Hwan Kim, and Jin Young Kim. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. *Nano Energy*, 7 :80–85, 2014.

[125] Jin-Wook Lee, Deok-Hwan Kim, Hui-Seon Kim, Seung-Woo Seo, Sung Min Cho, and Nam-Gyu Park. Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell. *Advanced Energy Materials*, 5(20), 2015. 1501310.

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

[127] Anyi Mei, Xiong Li, Linfeng Liu, Zhiliang Ku, Tongfa Liu, Yaoguang Rong, Mi Xu, Min Hu, Jiangzhao Chen, Ying Yang, Michael Grätzel, and Hongwei Han. A hole-conductor–free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 345(6194) :295–298, jul 2014.

[128] Nakita K Noel, Samuel D Stranks, Antonio Abate, Christian Wehrenfennig, Simone Guarnera, Amir-Abbas Haghighirad, Aditya Sadhanala, Giles E Eperon, Sandeep K Pathak, Michael B Johnston, Annamaria Petrozza, Laura M Herz, and Henry J Snaith. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, 7(9) :3061–3068, 2014.

[129] Khaoula Jemli, Hiba Diab, Ferdinand Lédée, Gaëlle Trippé-Allard, Damien Garrot, Bernard Geffroy, Jean Sébastien Lauret, Pierre Audebert, and Emmanuelle Deleporte. Using low temperature photoluminescence spectroscopy to investigate $CH_3NH_3PbI_3$ hybrid perovskite degradation. *Molecules*, 21(7) :1–13, 2016.

[130] Camille Bernal and Kesong Yang. First-Principles Hybrid Functional Study of the Organic–Inorganic Perovskites $CH_3NH_3SnBr_3$ and $CH_3NH_3SnI_3$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(42) :24383–24388, oct 2014.

[131] Weiqiang Liao, Dewei Zhao, Yue Yu, Niraj Shrestha, Kiran Ghimire, Corey R Grice, Changlei Wang, Yuqing Xiao, Alexander J Cimaroli, Randy J Ellingson, Nikolas J Podraza, Kai Zhu, Ren-Gen Xiong, and Yanfa Yan. Fabrication of Efficient Low-Bandgap Perovskite Solar Cells by Combining Formamidinium Tin Iodide with Methylammonium Lead Iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 138 :12360–12363, 2016.

[132] Edoardo Mosconi, Anna Amat, Md. K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, and Filippo De Angelis. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(27) :13902–13913, jul 2013.

[133] Hervé Venzac. *Etude du couplage fort par spectroscopie optique dans des microcaviés GaN élaborées sur silicium.* PhD thesis, 2008.

[134] Stéphane Faure. *Interaction lumière - matière dans les microcavités massive à base de ZnO : du couplage fort à température ambiante vers le laser à polariton.* PhD thesis, 2009.

[135] Michele De Bastiani, Valerio D'Innocenzo, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, and Annamaria Petrozza. Role of the crystallization substrate on the photoluminescence properties of organolead mixed halides perovskites. *APL Materials*, 2(8), 2014.

[136] Silvia Colella, Edoardo Mosconi, Paolo Fedeli, Andrea Listorti, Francesco Gazza, Fabio Orlandi, Patrizia Ferro, Tullo Besagni, Aurora Rizzo, Gianluca Calestani, Giuseppe Gigli, Filippo De Angelis, and Roberto Mosca. $MAPbI_{3-x}Cl_x$ Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells : The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chemistry of Materials*, 25(22) :4613–4618, 2013.

[137] Tze Chien Sum and Nripan Mathews. Advancements in perovskite solar cells : photophysics behind the photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 7(8) :2518–2534, 2014.

[138] Pablo Docampo, Fabian C Hanusch, Samuel D Stranks, Markus Döblinger, Johann M Feckl, Martin Ehrensperger, Norma K Minar, Michael B Johnston, Henry J Snaith, and Thomas Bein. Solution Deposition-Conversion for Planar Heterojunction Mixed Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(14) :1400355, 2014.

[139] Jongseob Kim, Sung-hoon Lee, Jung Hoon Lee, and Ki-ha Hong. The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 :1312–1317, 2014.

[140] Stefaan de Wolf, Jakub Holovsky, Soo-Jin Moon, Philipp Löper, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Franz-josef Haug, Jun-ho Yum, and Christophe Ballif. Organometallic Halide Perovskites : Sharp Optical Absorption Edge and. *The Journal of Physical Chemistry C*, 5 :1035–139, 2014.

[141] Federico Brivio, Alison B. Walker, and Aron Walsh. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. *APL Materials*, 1(4) :042111, 2013.

[142] Teruya Ishihara and T. Optical properties of PbI-based perovskite structures. *Journal of Luminescence*, 60-61 :269–274, apr 1994.

[143] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1) :149–154, jan 1967.

[144] Su-Huai Wei and Alex Zunger. Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors : Chemical trends. *Physical Review B*, 60(8) :5404–5411, 1999.

[145] Yasuhiro Yamada, Toru Nakamura, Masaru Endo, Atsushi Wakamiya, and Yoshihiko Kanemitsu. Photoelectronic Responses in Solution-Processed Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ Solar Cells Studied by Photoluminescence and Photoabsorption Spectroscopy. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(99) :1–5, 2014.

[146] Weiguang Kong, Zhenyu Ye, Zhen Qi, Bingpo Zhang, Miao Wang, Arash Rahimi-Iman, and Huizhen Wu. Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite $CH_3NH_3PbI_3$. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 17(25) :16405–11, 2015.

[147] Shuangyong Sun, Teddy Salim, Nripan Mathews, Martial Duchamp, Chris Boothroyd, Guichuan Xing, Tze Chien Sum, and Yeng Ming Lam. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(1) :399, 2014.

[148] E. Menéndez-Proupin, P. Palacios, P. Wahnón, and J. C. Conesa. Self-consistent relativistic band structure of the $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite. *Physical Review B*, 90(4) :045207, 2014.

[149] Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra, Raju Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn, and Paul Meredith. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 9(2) :106, 2014.

[150] Wei Zhang, Michael Saliba, Samuel D Stranks, Yao Sun, Xian Shi, Ulrich Wiesner, and Henry J Snaith. Enhancement of Perovskite-Based Solar Cells Employing Core Shell Metal Nanoparticles. *Nano Letters*, 13 :4505, 2013.

[151] Noel C Giebink, Gary P Wiederrecht, Michael R Wasielewski, and Stephen R Forrest. Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells. *Physical Review B*, 83(19) :195326, 2011.

[152] Atsuhiko Miyata, Anatolie Mitioglu, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Jacob Tse-Wei Wang, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, and Robin J. Nicholas. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 11 :582–587, 2015.

[153] Wei Yi. Synthesis and optical properties of self-assembled 2D layered organic-inorganic perovskites for optoelectronics. (July) :1–215, 2012.

[154] Jeannette M Kadro, Kazuteru Nonomura, David Gachet, Michael Grätzel, and Anders Hagfeldt. Facile route to freestanding $CH_3NH_3PbI_3$ crystals using inverse solubility. *Sci. Rep.*, 5 :11654, 2015.

[155] Yucheng Liu, Zhou Yang, Dong Cui, Xiaodong Ren, Jiankun Sun, Xiaojing Liu, Jingru Zhang, Qingbo Wei, Haibo Fan, Fengyang Yu, Xu Zhang, Changming Zhao, and Shengzhong Frank Liu. Two-Inch-Sized Perovskite $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Cl, Br, I) Crystals : Growth and Characterization. *Adv. Mater.*, 27(35) :5176–5183, 2015.

[156] Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn, and Paul Meredith. Electro-optics of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 9(2) :106–112, 2014.

[157] Mark E Zi, Joseph C Mohammed, and David S Ginger. Electroabsorption Spectroscopy Measurements of the Exciton Binding Energy, Electron Hole

Reduced E ff ective Mass, and Band Gap in the Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$. *ACS Photonics*, 3 :1060–1068, 2016.

[158] Kewei Wu, Ashok Bera, Chun Ma, Yuanmin Du, Yang Yang, Liang Li, and Tom Wu. Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(41) :22476–22481, nov 2014.

[159] Weiguang Kong, Zhenyu Ye, Zhen Qi, Bingpo Zhang, Miao Wang, Arash Rahimi-Iman, and Huizhen Wu. Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite $CH_3NH_3PbI_3$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 :16405–16411, may 2015.

[160] Hirokazu Tahara, Masaru Endo, Atsushi Wakamiya, and Yoshihiko Kanemitsu. Experimental Evidence of Localized Shallow States in Orthorhombic Phase of $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Thin Films Revealed by Photocurrent Beat Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 120 :5347–5352, 2016.

[161] W Dane, Sarah M Vorpahl, Samuel D Stranks, Hirokazu Nagaoka, Giles E Eperon, Mark E Ziffer, J Henry, and David S Ginger. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Science*, 348 :1–8, 2015.

[162] Christian Wehrenfennig, Mingzhen Liu, Henry J Snaith, Michael B Johnston, and Laura M Herz. Homogeneous Emission Line Broadening in the Organo Lead Halide Perovskite $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$. *The journal of physical chemistry letters*, 5(8) :1300–6, 2014.

[163] Le Quang Phuong, Yasuhiro Yamada, Masaya Nagai, Naoki Maruyama, Atsushi Wakamiya, and Yoshihiko Kanemitsu. Free Carriers versus Excitons in $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Thin Films at Low Temperatures : Charge Transfer from the Orthorhombic Phase to the Tetragonal Phase. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(13) :2316–2321, jul 2016.

[164] Adam D. Wright, Carla Verdi, Rebecca L. Milot, Giles E. Eperon, Miguel A. Pérez-Osorio, Henry J. Snaith, Feliciano Giustino, Michael B. Johnston, and Laura M. Herz. Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. *Nature Communications*, 7(May), 2016.

[165] Dong Shi, Valerio Adinolfi, Riccardo Comin, Mingjian Yuan, Erkki Alarousu, Andrei Buin, Yin Chen, Sjoerd Hoogland, Alexander Rothenberger, Khabiboulakh Katsiev, Yaroslav Losovyj, Xin Zhang, Peter A Dowben, Omar F Mohammed, Edward H Sargent, and Osman M Bakr. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 347(6221) :519–522, 2015.

[166] Makhsud I Saidaminov, Ahmed L Abdelhady, Giacomo Maculan, and Osman M Bakr. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth. *Chem. Commun.*, 51(100) :17658–17661, 2015.

[167] Tom Baikie, Yanan Fang, Jeannette M Kadro, Martin Schreyer, Fengxia Wei, Subodh G Mhaisalkar, Michael Graetzel, Tim J White, M G Kanatzidis, J E Moser, M Grätzel, and N G Park. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(18) :5628, 2013.

[168] Min-I Lee, Ana Barragán, Maya N Nair, Vincent L R Jacques, David Le Bolloc'h, Pierre Fertey, Khaoula Jemli, Ferdinand Lédée, Gaëlle Trippé-Allard, Emmanuelle Deleporte, et al. First determination of the valence band dispersion of ch3nh3pbi3 hybrid organic–inorganic perovskite. *J. Phys. D : Appl. Phys*, 50(26LT02) :26LT02, 2017.

[169] P Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34 :2–7, 1967.

[170] Ariel Kigel, Maya Brumer, Georgy I Maikov, Aldona Sashchiuk, and Efrat Lifshitz. Thermally Activated Photoluminescence in Lead Selenide Colloidal Quantum Dots. *Small*, 5(14) :1675–1681, 2009.

[171] A Svane, N E Christensen, M Cardona, A N Chantis, M van Schilfgaarde, and T Kotani. Quasiparticle self-consistent GW calculations for PbS, PbSe, and PbTe : Band structure and pressure coefficients. *Physical Review B*, 81(24) :245120, 2010.

[172] Johnson Lee, Emil S. Koteles, and M. O. Vassell. Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K. *Physical Review B*, 33(8) :5512–5516, apr 1986.

[173] R Kudrawiec, M Rudziński, J Serafinczuk, M Zając, and J Misiewicz. Photoreflectance study of exciton energies and linewidths for homoepitaxial and heteroepitaxial GaN layers. *J. Appl. Phys.*, 105(9) :93541, 2009.

[174] G. I. Maikov A. Sashchiuk et al. J. Tilchin, D. N. Dirin. Hydrogen-like Wannier Mott Excitons in Single Crystal of Methylammonium Lead Bromide Perovskite. *ACS Nano*, 10 :6363–6371, 2016.

[175] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Physical Review B*, 45(16) :8989–8994, apr 1992.

[176] Ivan Pelant and Jan Valenta. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford University Press, 2012.

[177] S Sanguinetti, E Poliani, M Bonfanti, M Guzzi, and Grilli. E. Electron-phonon interaction in individual strain-free GaAs/ $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ quantum dots. *Physical. Review. B*, 73 :125342.

[178] Jai. Singh and Wiley InterScience. *Optical properties of condensed matter and applications*. John Wiley & Sons, 2006.

[179] S Rudin, T L Reinecke, and B Segall. Temperature-dependent Exciton Linewidths In Semiconductors. *Phys. Rev. B*, 42(17) :11218–11231, 1990.

[180] Claudio Quarti, Giulia Grancini, Edoardo Mosconi, Paola Bruno, James M. Ball, Michael M. Lee, Henry J. Snaith, Annamaria Petrozza, and Filippo De Angelis. The Raman Spectrum of the $CH_3NH_3PbI_3$ Hybrid Perovskite : Interplay of Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(2) :279–284, jan 2014.

[181] J Even, M Carignano, and C Katan. Molecular disorder and translation/rotation coupling in the plastic crystal phase of hybrid perovskites. *Nanoscale*, 8 :6222–6236, 2016.

[182] Jacky Even, Serge Paofai, Philippe Bourges, Antoine Letoublon, Stéphane Cordier, Olivier Durand, and Claudine Katan. Carrier scattering processes and low energy phonon spectroscopy in hybrid perovskites crystals. In Alexandre Freundlich, Laurent Lombez, and Masakazu Sugiyama, editors, *Proc. SPIE 9743, Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices*, page 97430M, mar 2016.

[183] Aurélien M A Leguy, Alejandro R Goñi, Jarvist M Frost, Jonathan Skelton, Federico Brivio, Xabier Rodríguez-Martínez, Oliver J Weber, Anuradha Pallipurath, M Isabel Alonso, Mariano Campoy-Quiles, Mark T Weller, Jenny Nelson, Aron Walsh, and Piers R F Barnes. Dynamic disorder, phonon lifetimes, and the assignment of modes to the vibrational spectra of methylammonium lead halide perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :27051–27066, 2016.

[184] Arman Mahboubi Soufiani, Fuzhi Huang, Peter Reece, Rui Sheng, Anita Hobaillie, and Martin A Green. Polaronic exciton binding energy in iodide and bromide organic-inorganic lead halide perovskites. *Applied Physics Letters*, 107 :231902, 2015.

[185] Karlheinz Seeger. Elementary Properties of Semiconductors. In *Semiconductor Physics*, pages 1–9. Springer series, 2004.

[186] Michele Saba, Michele Cadelano, Daniela Marongiu, Feipeng Chen, Valerio Sarritzu, Nicola Sestu, Cristiana Figus, Mauro Aresti, Roberto Piras, Alessandra Geddo Lehmann, Carla Cannas, Anna Musinu, Francesco Quochi, Andrea Mura, and Giovanni Bongiovanni. Correlated electron–hole plasma in organometal perovskites. *Nature Communications*, 5(May) :1–10, 2014.

[187] M Nikl, E Mihokova, K Nitsch, K Polak, M Rodova, M Dusek, G P Pazzi, P Fabeni, L Salvini, and M Gurioli. Photoluminescence and decay kinetics of $CsPbCl_3$ single crystals. *Chem. Phys. Lett.*, 220(1-2) :14–18, mar 1994.

[188] K Nitsch, V Hamplová, M Nikl, K Polák, and M Rodová. Lead bromide and ternary alkali lead bromide single crystals — growth and emission properties. *Chem. Phys. Lett.*, 258(3-4) :518–522, 1996.

[189] Arman Mahboubi Soufiani, Yang Zhuo, Trevor Young, atsuhiko Miyata, Alessandro Surrente, Alexander Robert Pascoe, Krzysztof Galkowski, Mojtaba Abdi-Jalebi, Roberto Brenes, Joanna Urban, Nan Zhang, Vladimir Bulovic,

oliver Portugall, Yi-Bing Cheng, Robin J. Nicholas, Anita Wing Yi Ho-Baillie, Martin Green, Paulina Plochocka, and Samuel D Stranks. Impact of Microstructure on the Electron-hole Interaction in Metal Halide Perovskites. *Energy Environ. Sci.*, pages 0–25, 2017.

[190] Khuong P. Ong, Teck Wee Goh, Qiang Xu, and Alfred Huan. Mechanical Origin of the Structural Phase Transition in Methylammonium Lead Iodide $CH_3NH_3PbI_3$. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(4) :681–685, feb 2015.

[191] Dehui Li, Gongming Wang, Hung-Chieh Cheng, Chih-Yen Chen, Hao Wu, Yuan Liu, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Size-dependent phase transition in methylammonium lead iodide perovskite microplate crystals. *Nature Communications*, 7 :11330, apr 2016.

[192] R T Williams and K S Song. The self-trapped exciton. *J. Phys. Chem. Solids*, 51(7) :679–716, 1990.

[193] V. G. Plekhanov. Lead halides : Electronic properties and applications. *Progress in Materials Science*, 49(6) :787–886, jan 2004.

[194] Emma R Dohner, Eric T Hoke, and Hemamala I Karunadasa. Self-Assembly of Broadband White-Light Emitters. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(5) :1718–1721, 2014.

[195] J. S. Lauret A. Lusson G. Bouchez E. Deleporte et al. A. Yangui, D. Garrot. Optical Investigation of Broadband White- Light Emission in Self-Assembled Organic- Inorganic Perovskite $(C_6H_{11}NH_3)_2PbBr_4$. *The Journal of physical chemistry C*, 119 :23638–23647, 2015.

[196] Amanda Joy Neukirch, Wanyi Nie, Jean-Christophe Blancon, Kannatassen Appavoo, Hsinhan Tsai, Matthew Y Sfeir, Claudine Katan, Laurent Pedesseau, Jacky Even, Jared J Crochet, Gautam Gupta, Aditya D Mohite, and Sergei Tretiak. Polaron stabilization by cooperative lattice distortion and cation rotations in hybrid perovskite materials. *Nano Lett.*, 16 :3809–3816, 2016.

[197] A M Stoneham, J Gavartin, A L Shluger, A V Kimmel, D Muñoz Ramo, H M Rønnow, G Aeppli, and C Renner. Trapping, self-trapping and the polaron family. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(25) :255208, jun 2007.

[198] Xiaoxi Wu, M Tuan Trinh, Daniel Niesner, Haiming Zhu, Zachariah Norman, Jonathan S Owen, Omer Yaffe, Bryan J Kudisch, and Xiaoyang Zhu. Trap States in Lead Iodide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(5) :2089–2096, 2015.

[199] Martin A. Green, Yajie Jiang, Arman Mahboubi Soufiani, and Anita Ho-Baillie. Optical Properties of Photovoltaic Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(23) :4774–4785, dec 2015.

[200] Maria Antonietta Loi and Hummelen Jan.C. Perovskites under the Sun. *Nature Materials*, 12, 2013.

[201] Hua Zhang, Xianfeng Qiao, Yan Shen, Thomas Moehl, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, Mingkui Wang, Q. Chen, Y. Yang, M. Wang, H. Wang, and A. Mohite. Photovoltaic behaviour of lead methylammonium triiodide perovskite solar cells down to 80 K. *J. Mater. Chem. A*, 3(22) :11762–11767, 2015.

[202] T. Jesper Jacobsson, Wolfgang Tress, Juan-Pablo Correa-Baena, Tomas Edvinsson, and Anders Hagfeldt. Room Temperature as a Goldilocks Environment for $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cells : The Importance of Temperature on Device Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21) :11382–11393, jun 2016.

[203] Khuong P. Ong, Teck Wee Goh, Qiang Xu, and Alfred Huan. Structural Evolution in Methylammonium Lead Iodide $CH_3NH_3PbI_3$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(44) :11033–11038, nov 2015.

[204] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Mächler, J. W. Seo, and G. Van Tendeloo. Doubling the critical temperature of $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ using epitaxial strain. *Nature*, 394(6692) :453–456, jul 1998.

[205] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom. Enhancement of Ferroelectricity in Strained $BaTiO_3$ Thin Films. *Science*, 306(5698), 2004.

[206] Chan La-O-Vorakiat, Teddy Salim, Jeannette Kadro, Mai-Thu Khuc, Reinhard Haselsberger, Liang Cheng, Huanxin Xia, Gagik G Gurzadyan, Haibin Su, Yeng Ming Lam, Rudolph A Marcus, Maria-Elisabeth Michel-Beyerle, and Elbert E M Chia. Elucidating the role of disorder and free-carrier recombination kinetics in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite films. *Nature communications*, 6 :7903, jan 2015.

[207] Yajie Jiang, Arman Mahboubi Soufiani, Angus Gentle, Fuzhi Huang, Anita Ho-Baillie, and Martin A. Green. Temperature dependent optical properties of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite by spectroscopic ellipsometry, feb 2016.

[208] K. Pradeesh, J. J. Baumberg, and G. Vijaya Prakash. Exciton switching and Peierls transitions in hybrid inorganic-organic self-assembled quantum wells. *Applied Physics Letters*, 95(17) :173305, oct 2009.

[209] Noriko Onoda-Yamamuro, Takasuke Matsuo, and Hiroshi Suga. Dielectric Study of $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Cl, Br, I). *J. Phys. Chem. Solids*, 53(7) :935–939, 1992.

[210] M. D. Birowosuto, D. Cortecchia, W. Drozdowski, K. Brylew, W. Lachmanski, A. Bruno, and C. Soci. X-ray Scintillation in Lead Halide Perovskite Crystals. *Scientific Reports*, 6(1) :37254, 2016.

[211] Haotong Wei, Yanjun Fang, Padhraic Mulligan, William Chuirazzi, Hong-Hua Fang, Congcong Wang, Benjamin R. Ecker, Yongli Gao, Maria Antonietta Loi,

Lei Cao, and Jinsong Huang. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals. *Nature Photonics*, 10, 2016.

[212] D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, and O. M. Bakr. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 347(6221) :519–522, jan 2015.

[213] Robley D. Evans. *The Atomic Nucleus*. PhD thesis, Massachusetts Institute Of Technology, 1955.

[214] Sergii Yakunin, Mykhailo Sytnyk, Dominik Kriegner, Shreetu Shrestha, Moses Richter, Gebhard J Matt, Hamed Azimi, Christoph J Brabec, Julian Stangl, Maksym V Kovalenko, and Wolfgang Heiss. Detection of X-ray photons by solution-processed organic-inorganic perovskites. *Nature photonics*, 9(7) :444–449, jul 2015.

[215] Martin A Green, Yajie Jiang, Arman Mahboubi Soufiani, and Anita Wing-Yi Ho-Baillie. Optical Properties of Photovoltaic Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 :4774–4785, nov 2015.

[216] Zhiyuan Zuo, Jianxu Ding, Ying Zhao, Songjie Du, Yongfu Li, Xiaoyuan Zhan, and Hongzhi Cui. Enhanced Optoelectronic Performance on the (110) Lattice Plane of an $MAPbBr_3$ Single Crystal. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(3) :684–689, feb 2017.

[217] Hideyuki Kunugita, Tsubasa Hashimoto, Yuki Kiyota, Yosuke Udagawa, Yuko Takeoka, Yuiga Nakamura, Junro Sano, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Tsutomu Miyasaka, and Kazuhiro Ema. Excitonic Feature in Hybrid Perovskite $CH_3NH_3PbBr_3$ Single Crystals. *Chemistry Letters*, 44(6) :852–854, 2015.

[218] Sarah Brittman and Erik C. Garnett. Measuring n and k at the Microscale in Single Crystals of $CH_3NH_3PbBr_3$ Perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1) :616–620, jan 2016.

[219] Hong-Hua Fang, Sampson Adjokatse, Haotong Wei, Jie Yang, Graeme R. Blake, Jinsong Huang, Jacky Even, and Maria Antonietta Loi. Ultrahigh sensitivity of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals to environmental gases. *Science Advances*, 2(7), 2016.

[220] Yasuhiro Yamada, Toru Nakamura, Masaru Endo, Atsushi Wakamiya, and Yoshihiko Kanemitsu. Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(33) :11610–11613, 2014.

[221] Yucheng Liu, Jiankun Sun, Zhou Yang, Dong Yang, Xiaodong Ren, Hua Xu, and Zupei Yang. 20-mm-Large Single-Crystalline Formamidinium-Perovskite Wafer for Mass Production of Integrated Photodetectors. *Adv. Optical Mater*, pages 1–9, 2016.

[222] Banavoth Murali, Sukumar Dey, Ahmed L. Abdelhady, Wei Peng, Erkki Alarousu, Ahmad R. Kirmani, Namchul Cho, Smritakshi Phukan Sarmah, Manas R. Parida, Makhsud I. Saidaminov, Ayan A. Zhumekenov, Jingya Sun, Mohd S. Alias, Emre Yengel, Boon S. Ooi, Aram Amassian, Osman M. Bakr, and Omar F. Mohammed. Surface Restructuring of Hybrid Perovskite Crystals. *ACS Energy Letters*, 1(6) :1119–1126, 2016.

[223] Yasuhiro Yamada, Takumi Yamada, Le Quang Phuong, Naoki Maruyama, Hidetaka Nishimura, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, and Yoshihiko Kanemitsu. Dynamic Optical Properties of $CH_3NH_3PbI_3$ Single Crystals As Revealed by One- and Two-Photon Excited Photoluminescence Measurements. *Journal of the American Chemical Society*, 137(33) :10456–10459, 2015.

[224] Smritakshi P. Sarmah, Victor M. Burlakov, Emre Yengel, Banavoth Murali, Erkki Alarousu, Ahmed M. El-Zohry, Chen Yang, Mohd S. Alias, Ayan A. Zhumekenov, Makhsud I. Saidaminov, Namchul Cho, Nimer Wehbe, Somak Mitra, Idris Ajia, Sukumar Dey, Ahmed E. Mansour, Maged Abdelsamie, Aram Amassian, Iman S. Roqan, Boon S. Ooi, Alain Goriely, Osman M. Bakr, and Omar F. Mohammed. Double Charged Surface Layers in Lead Halide Perovskite Crystals. *Nano Letters*, 17(3) :2021–2027, 2017.

[225] Takumi Yamada, Yasuhiro Yamada, Yumi Nakaike, Atsushi Wakamiya, and Yoshihiko Kanemitsu. Photon Emission and Reabsorption Processes in $CH_3NH_3PbBr_3$ Single Crystals Revealed by Time-Resolved Two-Photon-Excitation Photoluminescence Microscopy. *Physical Review Applied*, 7(1) :14001, jan 2017.

[226] Luis M Pazos-Outón, Monika Szumilo, Robin Lamboll, Johannes M. Richter, Micaela Crespo-Quesada, Mojtaba Abdi-Jalebi, Harry J. Beeson, Milan Vrućinić, Mejd Alsari, Henry J. Snaith, Others, L. M. Pazos-Outon, Monika Szumilo, Robin Lamboll, Johannes M. Richter, Micaela Crespo-Quesada, Mojtaba Abdi-Jalebi, Harry J. Beeson, M. Vru ini, Mejd Alsari, Henry J. Snaith, B. Ehrler, R. H. Friend, and F. Deschler. Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells. *Science*, 351(6280) :1430–1433, mar 2016.

[227] Valerio D ?Innocenzo, Ajay Ram Srimath Kandada, Michele De Bastiani, Marina Gandini, and Annamaria Petrozza. Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite. *Journal of the American Chemical Society*, 136(51) :17730–17733, dec 2014.

[228] G. Grancini, V. D'Innocenzo, E. R. Dohner, N. Martino, A. R. Srimath Kandada, E. Mosconi, F. De Angelis, H. I. Karunadasa, E. T. Hoke, and A. Petrozza. $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite single crystals : surface photophysics and their interaction with the environment. *Chem. Sci.*, 6(12) :7305–7310, 2015.

[229] Dominique Drouin, Alexandre R ?al Couture, Dany Joly, Xavier Tastet, Vincent Aimez, and Raynald Gauvin. CASINO V2.42 ?A Fast and Easy-to-use Mode-

ling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning*, 29(3) :92–101, 2007.

[230] B Sermage and M Voos. Reabsorption of the excitonic luminescence in direct band gap semiconductors. *Physical Review B*, 15(8) :3935–3946, 1977.

[231] L J Brillson. Applications of depth-resolved cathodoluminescence spectroscopy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(18) :183001, may 2012.

[232] O. Gelhausen, M. R. Phillips, and M. Toth. Depth-resolved cathodoluminescence microanalysis of near-edge emission in III-nitride thin films. *Journal of Applied Physics*, 89(6) :3535–3537, mar 2001.

[233] Takumi Yamada, Yasuhiro Yamada, Hidetaka Nishimura, Yumi Nakaike, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, and Yoshihiko Kanemitsu. Fast Free-Carrier Diffusion in $CH_3NH_3PbBr_3$ Single Crystals Revealed by Time-Resolved One- and Two-Photon Excitation Photoluminescence Spectroscopy. *Advanced Electronic Materials*, 2(3) :1500290, mar 2016.

[234] Connor G Bischak, Erin M Sanehira, Jake T Precht, Joseph M Luther, and Naomi S Ginsberg. Heterogeneous Charge Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Hybrid Materials : Nanoscale Lateral and Depth-Dependent Variation of Recombination Rates in Methylammonium Lead Halide Perovskite Thin Films. *Nano letters*, jun 2015.

[235] Chuanxiao Xiao, Zhen Li, Harvey Guthrey, John Moseley, Ye Yang, Sarah Wozny, Helio Moutinho, Bobby To, Joseph J Berry, Brian P Gorman, Yanfa Yan, Kai Zhu, and Mowafak M Al-Jassim. Mechanisms of Electron-Beam-Induced Damage in Perovskite Thin Films Revealed by Cathodoluminescence Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, page acs.jpcc.5b09698, nov 2015.

[236] Krzysztof Galkowski, Anatolie Mitioglu, Atsuhiko Miyata, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Giles E. Eperon, Jacob Tse-Wei Wang, Thomas Stergiopoulos, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, Robin J. Nicholas, and S. I. Seok. Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors. *Energy Environ. Sci.*, 9(3) :962–970, 2016.

[237] Jenya Tilchin, Dmitry N. Dirin, Georgy I. Maikov, Aldona Sashchiuk, Maksym V. Kovalenko, and Efrat Lifshitz. Hydrogen-like Wannier ?Mott Excitons in Single Crystal of Methylammonium Lead Bromide Perovskite. *ACS Nano*, 10(6) :6363–6371, jun 2016.

[238] Serge Luryi and Arsen V. Subashiev. Semiconductor scintillator based on photon recycling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 652(1) :292–294, oct 2011.

[239] Richard K. Ahrenkiel. Chapter 2 Minority-Carrier Lifetime in III-V Semiconductors. pages 39–150. 1993.

[240] P. Asbeck. Self ?absorption effects on the radiative lifetime in GaAs ?GaAlAs double heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 48(2) :820–822, feb 1977.

[241] Florian Staub, Hannes Hempel, Jan-Christoph Hebig, Jan Mock, Ulrich W Paetzold, Uwe Rau, Thomas Unold, and Thomas Kirchartz. Beyond Bulk Lifetimes : Insights into Lead Halide Perovskite Films from Time-Resolved Photoluminescence. *Physical Review Applied*, 6(4) :44017, oct 2016.

[242] S Guy. Modelization of lifetime measurement in the presence of radiation trapping in solid-state materials. *Physical Review B*, 73(14) :144101, 2006.

[243] A. Stoita, T. Vautey, B. Jacquier, and S. Guy. Impact of the radiation trapping on lifetime measurement of Er^{3+} doped glasses. *Journal of Luminescence*, 130(7) :1119–1123, jul 2010.

[244] J. M. G. Martinho E. N. J. Nunes Perreira, M. N. Berberan-Santos. Unidimensional simulation of radiative transport of electronic energy. *Journal of Luminescence*, 63 :259–271, 1995.

[245] A. Venu Gopal, Rajesh Kumar, A. S. Vengurlekar, A. Bosacchi, S. Franchi, and L. N. Pfeiffer. Photoluminescence study of exciton–optical phonon scattering in bulk GaAs and GaAs quantum wells. *J. Appl. Phys.*, 87 :1858, 2000.

[246] Eric T Hoke, Daniel J Slotcavage, Emma R Dohner, Andrea R Bowring, Hemamala I Karunadasa, and Michael D Mcgehee. Reversible photo-induced trap formation in mixed- halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chemical Science*, 6, 2014.

ÉCOLE DOCTORALE
Ondes et Matière
(EDOM)

Titre : Propriétés optiques de pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque

Mots clés : Pérovskites, optique, spectroscopy, cellule solaire

Résumé : Depuis 5 ans, les pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont apparues comme une nouvelle classe de semiconducteurs possédant des propriétés optoélectroniques très intéressantes pour les dispositifs photovoltaïques et émetteurs de lumière. Cette thèse porte sur une étude expérimentale de spectroscopie optique, qui s'inscrit dans le champ d'exploration des propriétés optiques et des effets excitoniques des pérovskites hybrides $CH_3NH_3PbX_3$ avec X = I ou Br.
Nous avons étudié les propriétés optiques de couches minces déposées par spin-coating et de monocristaux élaborés en solution. Les couches minces présentent une structure granulaire et une densité élevée de défauts qui induisent une grande variabilité des propriétés optiques.
L'étude des monocristaux nous a permis de mettre en évidence les propriétés intrinsèques du matériau : émission d'excitons libres, couplage électron-phonon, dynamique de recombinaison des porteurs de charge. De plus, nous avons exploré l'impact de la transition de phase orthorhombique-tétragonale sur les propriétés optiques de $CH_3NH_3PbI_3$. Enfin, nous avons quantifié l'effet de la réabsorption sur les propriétés d'émission des pérovskites hybrides. L'estimation précise de cet effet est particulièrement importante pour l'interprétation des propriétés optiques des pérovskites hybrides et explique la grande hétérogénéité des résultats dans la littérature.

Title : Optical properties of 3D hybrid perovskite for photovoltaics

Keywords : perovskite, optics, spectroscopy, solar cells

Abstract : In the last five years, hybrid organic-inorganic perovskites have emerged as a novel class of semiconductors owing to their interesting electronic and optical properties for photovoltaic and light-emitting devices. This thesis reports an experimental study using optical spectroscopy to explore the optical properties and excitonic effects of hybrid perovskites such as $CH_3NH_3PbX_3$ with X = I or Br.
We studied the optical properties of spin-coated thin films and solution processed single crystals. Thin films present a granular structure and a high density of defects which induce a great variability of the optical properties.
The study of single crystals allow us to highlight the intrinsic properties of material: free exciton emission, electron-phonon coupling and charge carriers recombination dynamics.
Besides, we have investigated the impact of the orthorhombic-tetragonal phase transition on the optical properties of $CH_3NH_3PbI_3$. Finally, we have quantified the effect of reabsorption on the emission properties of hybrid perovskites. The accurate estimate of this effect is particularly important for the interpretation of the optical properties of hybrid perovskites and explains the great heterogeneity of the results in the literature.