Pérovskites halogénées AMX3 : synthèse, substitution cationique et étude structurale

Mathilde Bouchard

▶ **To cite this version:**

Mathilde Bouchard. Pérovskites halogénées AMX3 : synthèse, substitution cationique et étude structurale. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. ⟨NNT : 2018GREAV008⟩. ⟨tel-01803325⟩

HAL Id: tel-01803325

https://theses.hal.science/tel-01803325v1

Submitted on 30 May 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.

HAL Authorization

Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie Physique Moléculaire et Structurale**

Arrêté ministériel du 25 mai 2016

Préparée au sein du laboratoire de **Synthèse, Structure et Propriétés de Matériaux Fonctionnels - CEA/INAC/SyMMES/STEP (UMR5819)** et de l'école doctorale de **Chimie et Sciences du Vivant**

Pérovskites halogénées AMX_3 : synthèse, substitution cationique et étude structurale

Présentée par

Mathilde BOUCHARD

Thèse dirigée par **Peter REISS**
et co-encadrée par **Dmitry ALDAKOV**

Thèse soutenue publiquement le **6 février 2018**,
devant le jury composé de :

Pr. Jacky EVEN
Professeur à l'INSA Rennes, Président
Pr. Nicolas MERCIER
Professeur à l'université d'Angers, Rapporteur
Dr. Thierry PAUPORTÉ
Directeur de recherche au CNRS Paris, Rapporteur
Dr. Céline TERNON
Maître de conférences à l'INP Grenoble, Examinatrice
Dr. Peter REISS
Chercheur au CEA Grenoble, Directeur de thèse
Dr. Dmitry ALDAKOV
Chercheur au CNRS Grenoble, Co-encadrant de thèse
Dr. Stéphanie POUGET
Chercheur au CEA Grenoble, Invitée

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie Monsieur Nicolas MERCIER et Monsieur Thierry PAUPORTÉ pour avoir rapporté cette thèse, Madame Céline TERNON pour avoir examiné ce manuscrit ainsi que Monsieur Jacky Even pour avoir présidé le jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier mon Directeur de thèse Peter REISS ainsi que mon encadrant Dmitry ALDAKOV pour leurs conseils et leurs encouragements pendant ces trois ans.

J'adresse également mes remerciements à Stéphanie Pouget et David Djurado pour leur soutient et leur aide précieuse pour la diffraction des rayons X et la diffusion des neutrons. Merci de m'avoir fait découvrir et partager les expériences aux grands instruments !

Un grand merci à tous ceux qui on contribué de près ou de loin à ces travaux : Jérôme FAURE-VINCENT, Clément THOMASSÉ, Jean-Pierre TRAVERS, Frédéric CHANDEZON, Renaud DEMADRILLE, Yann Kervella, Benjamin GRÉVIN, Bernard MONGELLAZ, Jérôme PLANÈS, Charles PICOT.

Je tiens à remercier le programme PhD School Inno Energy et en particulier Isabelle SCHUSTER, pour m'avoir apporté son soutient et une ouverture sur le monde de l'entreprise dans le secteur de l'énergie. Grâce à ce programme, j'ai également eu la chance de passer 2 mois à Singapour dans le groupe du Prof. Subodh MHAISALKAR, un des leader mondiaux dans le domaine des pérovskites hybrides. Merci à Nripan MATHEWS et Sjoerd VELDHIUS pour m'avoir réservé un bon accueil au sein de leur équipe.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont été présents au quotidien au laboratoire d'avoir contribué à créer une ambiance agréable : Maria, David, Asma, Tugce, Firoz, Louis, Cyril, Maxime, Florent, Dorian, Christophe, Lucia, Jin. Merci pour votre aide, soutient et toutes les discussions enrichissantes.

Table des matières

Abbréviations **vii**

1 Introduction générale **1**
1.1 Structure pérovskite 1
1.2 Pérovskites à base d'halogénure de plomb 4
1.2.1 Structure 4
1.2.2 Propriétés optoélectroniques 5
1.2.3 Synthèse des couches minces 7
1.3 Nanocristaux pérovskites à base d'halogénures de plomb 9
1.3.1 Généralités 9
1.3.2 Propriétés optiques 11
1.3.3 Synthèse des nanocristaux 12
1.4 Cellules photovoltaïques avec absorbeur pérovskite 12
1.4.1 Ascension des cellules pérovskites 12
1.4.2 Fonctionnement et caractéristiques des cellules pérovskites 13
1.4.3 Architecture des cellules pérovskites 16
1.4.4 Autres applications des pérovskites en optoélectronique 18
1.5 Pérovskites halogénées sans plomb 19
1.6 Motivations de la thèse 23

2 Étude par rayonnement synchrotron de la microstructure des couches minces de pérovskites hybrides **24**
2.1 Fabrication des cellules photovoltaïques pérovskites 24
2.1.1 Procédé de dépôt en deux étapes 24
2.1.2 Méthode de cristallisation rapide 27
2.2 Fabrication et caractérisation préliminaire des couches minces pérovskites hybrides pour l'expérience synchrotron 28
2.3 Étude synchrotron des couches minces de pérovskites hybrides 31
2.4 Études synchrotron operando et in situ 37

3 Substitution du plomb dans les matériaux pérovskites halogénés **46**
3.1 Sélection des métaux pour substituer le plomb 47
3.2 Substitution totale du plomb dans les couches minces hybrides $MAPbX_3$ 50
3.3 Substitution partielle du plomb dans les nanocristaux $APbX_3$ 52
3.3.1 Nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ 52
3.3.2 Nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xX_3$ 65

4 Conclusions et perspectives **77**

Annexes **viii**

A Produits chimiques viii

B Couches minces pérovskites hybrides xi

B.1 Fabrication des couches minces hybrides $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ xi

B.2 Fabrication des couches minces hybrides $CH_3NH_3MX_3$ xii

B.3 Caractérisations des couches minces xii

C Cellules photovoltaïques avec absorbeur pérovskite hybride xiv

C.1 Protocole pour la fabrication de cellules pérovskites xiv

C.2 Caractérisations des cellules xv

D Nanocristaux pérovskites hybrides et inorganiques xvi

D.1 Synthèse des nanocristaux hybrides $CH_3NH_3Pb_{1-x}M_xX_3$ xvi

D.2 Synthèse des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xX_3$ xvi

D.3 Caractérisations des nanocristaux xix

E Technique de diffraction des rayons X xx

Abbréviations

CB	chlorobenzène
DMF	diméthylformamide
DRX	diffraction des rayons X
EDX	spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie
MEB	microscopie électronique à balayage
MA	méthylammonium
MAPbI	$CH_3NH_3PbI_3$
MAPbICl	$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$
PL	photoluminescence

1 Introduction générale

Ce chapitre présente l'état de l'art et les notions utiles à la compréhension des travaux décrits dans ce manuscrit. Il donne une vue d'ensemble des propriétés structurales, optiques et électroniques des matériaux couches minces et des nanocristaux pérovskites à base d'halogénure de plomb. Les méthodes de synthèses de ces composés et leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques, notamment en cellules photovoltaïques, sont également abordés. Les motivations du projet de thèse sont exposées à la fin du chapitre.

1.1 Structure pérovskite

Le terme pérovskite fait référence à l'origine au minéral de titanate de calcium de formule chimique $CaTiO_3$. Cette espèce minérale a été découverte en Russie par l'allemand G. Rose en 1839 qui l'a nommée d'après le minéralogiste L. A. Perovski. Son nom a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale AMO_3. Les premières études sur les pérovskites ont porté sur la structure et les propriétés optiques biaxiales des composés titanates[1]. La structure pérovskite a été décrite par V. Goldschmidt en 1926[2] qui étudia un grand nombre de composés pérovskites synthétiques avec différentes compositions. Au-delà de leur rôle dans la recherche fondamentale, ces matériaux ont d'abord été utilisés en tant que pigments dans les peintures et dans d'autres revêtements[3]. Les propriétés électroniques des pérovskites ont suscité davantage d'intérêt à partir du milieu des années 40, lorsque la ferroélectricité dans la pérovskite $BaTiO_3$ a été démontrée[4,5]. Suivant leur composition, les matériaux pérovskites possèdent des caractéristiques variées : ferroélasticité, ferroélectricité, antiferroélectricité, ferromagnétisme, antiferromagnétisme. Ils sont ainsi employés dans les condensateurs ($BaTiO_3$, $Pb_3MgNb_20_3$), en tant que composés piézoélectriques ($PbZrTiO_3$), isolants ($SrTiO_3$), conducteurs métalliques ($LaCrO_3$), catalyseurs ($LaCoMnO_3$), supraconducteurs ($Ba_2Cu_3O_3$), ou dans les magnétorésistances géantes ($LaMnO_3$).

Plus généralement, le terme pérovskite désigne les composés adoptant la même structure cristalline que $CaTiO_3$ de formule générale AMX_3 où A et M sont des cations et X un anion. La structure pérovskite, représentée sur la Figure 1.1, est un réseau tridimensionnel (3D) d'octaèdres MX_6 liés entre eux par leurs sommets et formant des cavités cuboctaédriques qui sont occupées par le cation A. Suivant la nature de l'anion X, on distingue plusieurs sortes de pérovskites : oxydes ($X = O^{2-}$), chalcogènes ($X = S^{2-}$, Se^{2-}, Te^{2-}) et halogénées ($X = Cl^-$, Br^-, I^-). De plus, si le cation A est un cation organique, les pérovskites sont qualifiées d'hybrides (organiques-inorganiques).

Plusieurs conditions sont nécessaires pour que les composés pérovskites AMX_3 avec une structure 3D se forment : (1) l'équilibre des charges entre les anions et les cations ($A^{+1}M^{+5}O^{-2}{}_3$,

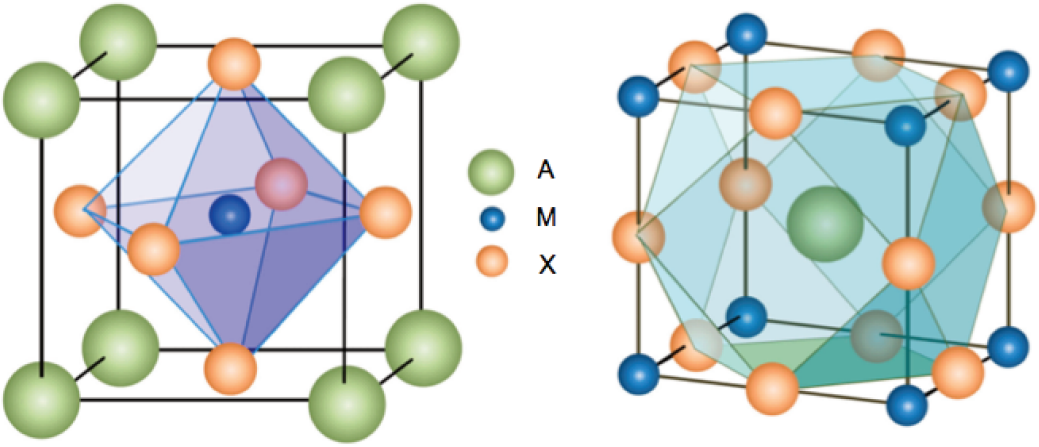

Figure 1.1. Structure pérovskite cubique idéale AMX_3 montrant les octaèdres BX_6 (à gauche) et les cubooctaèdres AX_{12} (à droite)[6].

$A^{+2}M^{+4}O^{-2}{}_3$, et $A^{+3}M^{+3}O^{-2}{}_3$, $A^{+1}M^{+2}X^{-1}{}_3$), (2) la stabilité des octaèdres MX_6, qui peut être prédite par le facteur octaédrique μ et (3) les rayons ioniques des ions A, M et X doivent satisfaire le facteur de tolérance de Goldschmidt t. Le facteur octaédrique[7] μ est défini par le rapport entre les rayons ioniques r_M du cation M et r_X de l'anion X :

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \tag{1.1}$$

D'après les règles de Pauling[8] qui définissent la géométrie de coordination d'un système cation/anion, si $0{,}41 < \mu < 0{,}73$ la coordination est octaédrique. Le facteur de tolérance t, établi par V. Goldschmidt, est défini par la relation suivante[2] :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \tag{1.2}$$

où r_A, r_M et r_X sont les rayons ioniques des ions A, M et X. Dans le cas d'une structure pérovskite cubique idéale t = 1. Généralement pour $0{,}9 < t < 1$, les pérovskites formées ont une structure cubique ou pseudo-cubique. Si le facteur de tolérance est compris entre 0,7 et 0,9, le cation A est trop petit ou le cation B est trop grand pour former une structure cubique. Les composés adoptent alors des structures moins symétriques telles que tétragonale, orthorhombique ou rhomboédrique, résultant en un ensemble de polymorphes AMX_3. Si le cation A est trop grand, il ne peut plus s'insérer dans les cavités cuboctaédriques formées par le réseau MX_3, et t devient supérieur à 1. La conséquence de cela est la formation de pérovskites bidimensionnelles (2D) de formule générale $A_mM_mX_{3m+2}$ ou $A_{n+1}M_nX_{3n+1}$ (Figure **??**)[9,10] et de structures parentes avec des stœchiométries variées telles que les phases de Ruddlesden-Popper, Aurivillius ou Dion-Jacobson[11]. L'analyse de la structure d'un ensemble de composés ternaires existant et de leurs facteurs octaédrique et de tolérance a permis d'établir des cartographies de structure (représentation du facteur octaédrique de chaque composé en fonction de son facteur de tolérance). A partir de ces considérations géométriques, un domaine d'existence des pérovskites 3D a été déterminé[7]. Par exemple, les pérovskites halogénées 3D se forment si le facteur octaédrique est compris entre 0,442 et 0,895 et le facteur de tolérance est compris entre 0,813 et 1,107[13].

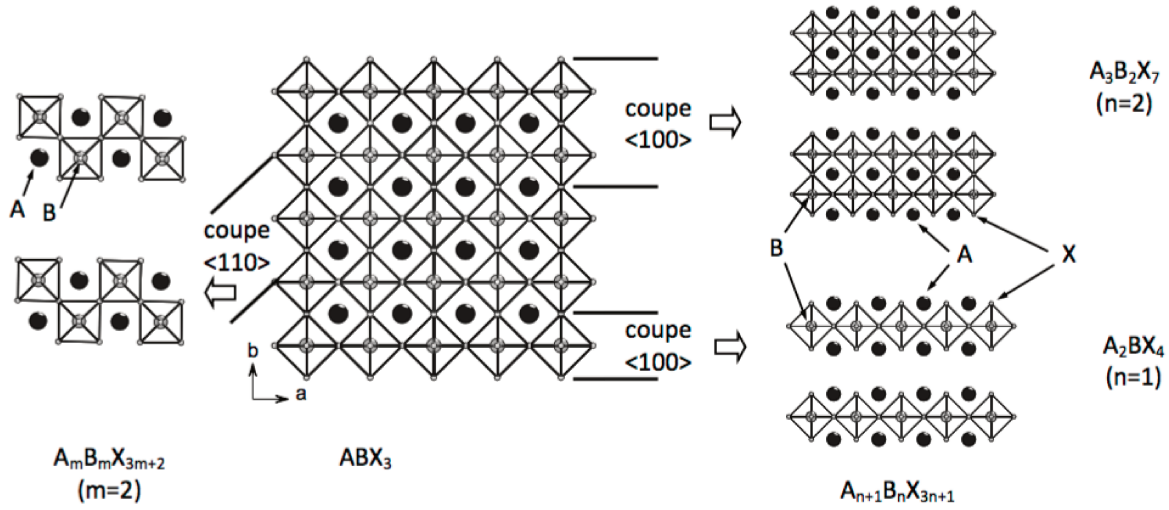

Figure 1.2. Structure des familles de pérovskites 2D. La pérovskite 3D (au centre) peut être découpée le long des directions cristallographiques <110> (à gauche) ou <100> (à droite) pour former respectivement les pérovskites $A_mM_mX_{3m+2}$ ou $A_{n+1}M_nX_{3n+1}$ [12].

Les transitions de phases entre les différents polymorphes de la phase pérovskite 3D sont illustrées sur la Figure 1.3. La phase cubique est stabilisée à haute température tandis que la phase orthorhombique est obtenue à plus basse température. On passe de la structure cubique à tétragonale par une rotation des octaèdres MX_6 selon l'axe c. Puis de la structure tétragonale à orthorhombique par une rotation de même amplitude des octaèdres sur les axes a et c et une rotation sur l'axe b. La rotation des octaèdres permet à la structure pérovskite de se déformer pour accommoder les différences de tailles entre les ions et ainsi conserver la structure 3D.

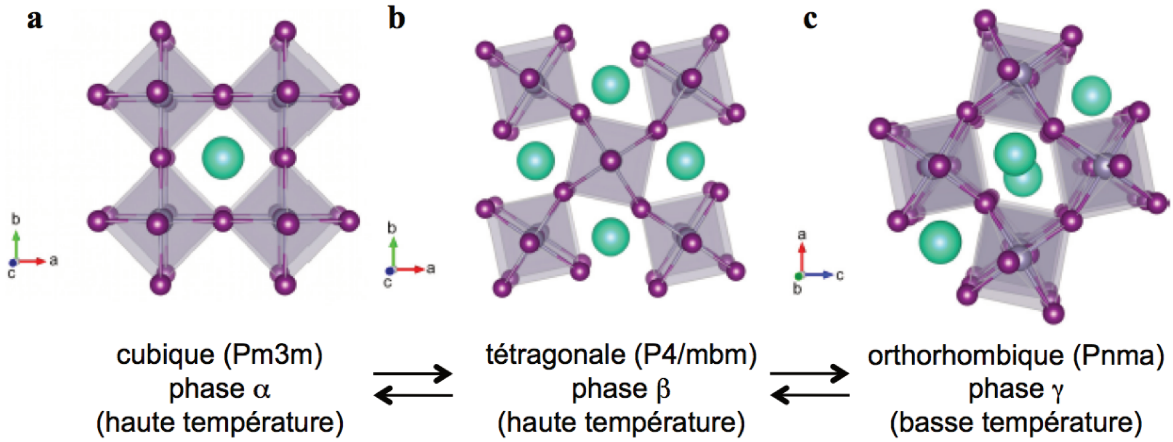

Figure 1.3. Transitions de phases entre les polymorphes pérovskites AMX_3 (A : vert, M : gris, X : violet) **(a)** cubique, **(b)** tétragonal et **(c)** orthorhombique, montrant la rotation des octaèdres MX_6.

1.2 Pérovskites à base d'halogénure de plomb

1.2.1 Structure

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse en particulier aux pérovskites 3D hybrides et inorganiques à base d'halogénure de plomb $APbX_3$. Dans ce cas, le site A est occupé par un cation organique ou inorganique monovalent tel que le cation méthylammonium $CH_3NH_3^+$ (MA^+), formamidinium $CH(NH_2)_2^+$ (FA^+), Cs^+ ou Rb^+ ; le site B par le cation métallique bivalent Pb^{2+} ; et le site X par un anion halogénure monovalent tel que Cl^-, Br^-, I^-. Les sites A et X peuvent être occupés par plusieurs cations ou anions, formant ainsi des pérovskites dite mixtes, telles que $FA_{0,83}Cs_{0,17}Pb[I_{1-x}Br_x]_3$ [14]. L'existence des composés inorganiques à base de césium et d'halogénure de plomb a été mise en évidence par Wells en 1893 [15]. La première étude cristallographique montrant que ces composés adoptent une structure pérovskite de formule chimique $CsPbX_3$ a seulement été menée en 1958 par Møller [16]. Puis les pérovskites halogénées hybrides apparaissent pour la première fois en 1978 lorsque Weber remplaça le césium par le cation méthylammonium $CH_3NH_3^+$ pour former la pérovskite 3D $CH_3NH_3PbI_3$ [17,18]. Contrairement aux cations inorganiques qui occupent une position fixe dans la structure cristalline, les cations organiques sont mobiles et présentent une orientation désordonnée. Poglitsch et coll. [19] ont reporté que la position du cation organique $CH_3NH_3^+$ dans la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$, dont la structure est représentée sur la Figure 1.4, est seulement fixe dans la phase orthorhombique et ne peut pas être fixée dans la phase cubique à cause de la symétrie qui requiert 8 positions identiques pour les cations. De cette façon, les atomes C et N avec une coordination tétraédrique adoptent des positions aléatoires dans les 8 tétraèdres des cuboctaèdres autour de la position normale A (1/2, 1/2, 1/2) de la pérovskite $APbX_3$. La Figure 1.4b montre des orientations possibles que peut prendre le cation organique $CH_3NH_3^+$.

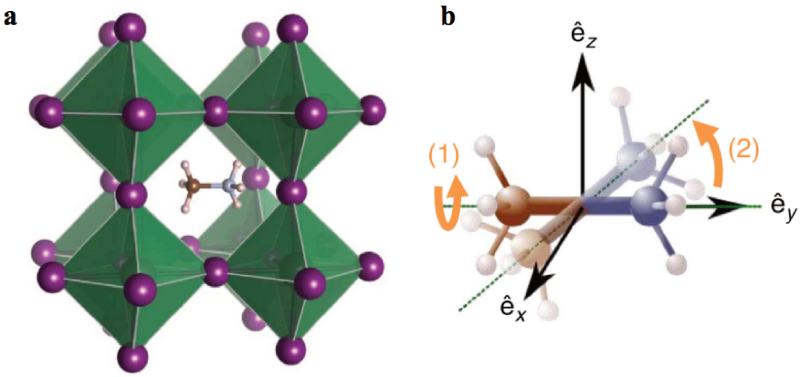

Figure 1.4. **(a)** Structure cristalline de la pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$ dans la phase cubique. Le cation organique méthylammonium $CH_3NH_3^+$ occupe le site A, entouré par les octaèdres. Les anions iodure (en violet) occupent les sites X et forment les arêtes des octaèdres. Les cations plomb occupent le site B [20]. **(b)** Schéma de deux réorientations possibles du cation $CH_3NH_3^+$: (1) rotation du méthyle ou de l'ammonium autour de l'axe C-N (C : bleu et N : marron, l'axe est indiqué par la ligne verte en pointillés) ; (2) réorientation de toute la molécule via une rotation autour de l'axe C-N lui-même [21].

Les transitions de phases pour la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ sont décrites dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1. Transitions de phases de $CH_3NH_3PbI_3$ [22].

Phase	Température [K]	Structure	Groupe d'espace
γ	< 162,2	orthorhombique	$P2221_1$
δ	162 - 327,4	tétragonale	I4/mcm
α	> 327,4	cubique	Pm3m

1.2.2 Propriétés optoélectroniques

Les propriétés électroniques des pérovskites halogénées ont été mises en évidence en 1958 par Møller qui observa que les pérovskites colorées $CsPbX_3$ sont photoconductives [16]. L'étude des propriétés optoélectroniques de cette classe de matériaux débuta avec les premiers travaux sur les pérovskites hybrides halogénées 2D. En 1994, Mitzi reporta que les pérovskites hybrides 2D à base d'halogénure d'étain ont des propriétés semiconductrices [10,23]. De longues chaînes d'alkylammonium séparent des feuillets d'octaèdres SnI_6, formant ainsi des pérovskites 2D avec des propriétés isolantes ou semiconductrices. En effet, la modification du nombre feuillets inorganiques SnI_6 adjacents de ces pérovskites hybrides permet de moduler leurs propriétés électroniques. En augmentant le nombre de feuillets SnI_6, grâce à l'insertion d'un cation organique de plus petite taille entre les feuillets de SnI_6, tel que le méthylammonium, on augmente la dimension de la structure, passant d'une pérovskite 2D à 3D, ce qui s'accompagne d'une diminution de la largeur de bande interdite, et inversement. La mise en évidence de ces propriétés optiques et électroniques a conduit à l'utilisation des pérovskites hybrides 2D à base d'halogénure d'étain en tant que couche active dans les diodes électroluminescentes organiques-inorganiques [24] et dans des transistors à effet de champs [25,26]. Plus récemment, les pérovskites hybrides 3D à base d'halogénure de plomb, tel que $CH_3NH_3PbI_3$, ont suscité un vif intérêt grâce à leurs caractéristiques intrinsèques remarquables pour des applications en optoélectronique.

Propriétés optiques Les pérovskites 3D halogénées hybrides $APbX_3$ sont des semiconducteurs dont la bande interdite est directe. Des calculs avec la méthode de la densité fonctionnelle théorique ont montré que la structure électronique de la phase cubique $CH_3NH_3PbI_3$ est dominée par les caractéristiques de la liaison Pb-X [27]. Le haut de la bande de valence est constitué principalement des états anti-liants (σ) de l'orbitale 6s de Pb et de l'orbitale p de X, et le bas de la bande de conduction est constitué des états anti-liants (σ) de l'orbitale 6p de Pb et de l'orbitale s de X. Malgré ces états d'hybridation, les orbitales 6p de Pb et les orbitales p de X dominent respectivement le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, puisque les électrons de l'orbitale 6s de Pb forment un doublet liant qui ne se délocalise pas de cette orbitale [28]. Ainsi les transitions des états de la bande de valence vers les états de la bande de conduction s'effectuent des orbitales s de Pb et p de X vers les orbitales p de Pb (Figure 1.5a). Grâce à cette configuration électronique, les pérovskites halogénées ont une absorption optique plus importante que les matériaux conventionnels comme le silicium (1ère génération) ou le GaAs (2ème génération) utilisés

dans les cellules photovoltaïques. Les matériaux pérovskites halogénés absorbent largement dans le domaine du visible avec un début d'absorption abrupt comparable aux absorbeurs GaAs et CdTe. Typiquement la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ a une largeur de bande interdite directe de 1,5 eV (correspondant à un début d'absorption à partir de 800 nm)[29]. Son coefficient d'absorption optique, égal à 5×10^5 cm^{-1} à 550 nm, est plus élevé que celui des semiconducteurs conventionnels utilisés comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques tels que le silicium cristallin (c-Si), le silicium amorphe (a-Si), GaAs, CdTe, et $CuInGaSe_2$ (CIGS) (Figure 1.5b)[30]. D'après Yin et al., le coefficient d'absorption optique de la pérovskite est

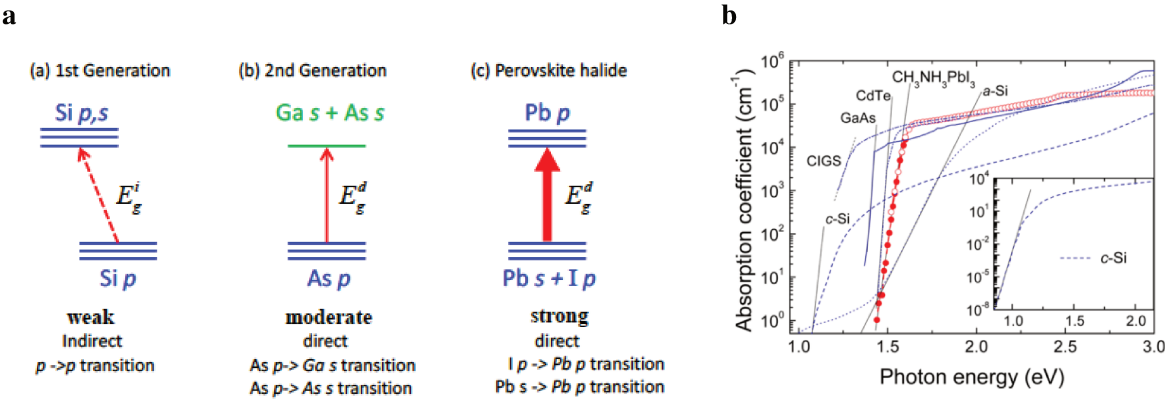

Figure 1.5. **(a)** Schéma illustrant l'absorption optique des absorbeurs employés dans les différentes technologies photovoltaïques : silicium (1ère génération), GaAs (2ème génération) et pérovskite (3ème génération)[31]. **(b)** Coefficient d'absorption effectif (mesuré à température ambiante) d'un film de pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ comparé avec d'autres matériaux pour le photovoltaïque tel que le silicium amorphe (a-Si), le silicium cristallin (c-Si) et les couches minces de GaAs, CdTe,et $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS)[30].

dû à sa largeur de bande interdite directe et à la transition p-p[28]. En effet, comme mentionné précédemment la transition entre les orbitales p de X et les orbitales p de Pb est possible. Cette transition est plus forte que les transitions p-s qui ont lieu dans l'absorbeur GaAs par exemple (Figure 1.5a). L'orbitale p qui caractérise le minimum de la bande de conduction a une densité d'état plus grande que l'orbitale s dans le GaAs. Ceci est à l'origine des différences observées au niveau des coefficients d'absorption de ces matériaux. L'avantage des pérovskites halogénées est que cette forte absorption dans le domaine du visible est réalisée avec des couches minces d'environ 300 nm d'épaisseur contre environ 300 μm avec le c-Si et environ 1 μm avec GaAs ou CdTe. Un autre atout de ces matériaux (AMX_3), est la possibilité de moduler leur largeur de bande interdite dans le domaine du visible jusqu'à l'infra-rouge en fonction de la nature du cation métallique M^{2+} (Pb^{2+}, Sn^{2+}) et de l'anion X^- (Cl^-, Br^-, I^-)[32], et aussi du nombre de feuillets du réseau inorganique MX_6 induit par la taille du cation A^+ (pérovskites 2D ou 3D).

Propriétés électroniques En plus de ces excellentes propriétés d'absorption, le matériau $CH_3NH_3PbI_3$ possède un caractère ambipolaire puisqu'il est capable de conduire aussi bien les électrons que les trous. Les excitons (paires électron-trou) générés par l'absorption de la lumière par $CH_3NH_3PbI_3$ sont de type Wannier-Mott à cause de leur grand rayon de Bohr

(22 Å). Ils ont une faible énergie de liaison d'environ 10 meV[33]. Ainsi la majorité des excitons se dissocient en porteurs de charge (électrons et trous) à température ambiante[34]. La faible masse effective de ces porteurs de charges leur confère des mobilités élevées allant de 7,5 à 12,5 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les électrons[35] et de 66 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les trous[36]. De plus, le piégeage des porteurs de charge s'effectuent lentement, dans un temps de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Ceci est notamment attribué à la nature du matériau qui est un semiconducteur direct, pour lequel la recombinaison Auger est faible par rapport aux transitions radiatives[37]. Par conséquent, les porteurs de charge dans la pérovskite sont caractérisés par de longues distances de diffusion, c'est-à-dire la distance moyenne qui peut être effectuée par un porteur avant qu'il se recombine. Plus la longueur de diffusion est élevée, plus le nombre d'électrons et de trous qui atteindront les électrodes situées de part et d'autre de l'absorbeur pour créer un courant électrique dans la cellule photovoltaïque est grand. La longueur de diffusion des charges est de 100 nm pour $CH_3NH_3PbI_3$ et de 1 μm pour $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$[38] par rapport à 10-20 nm dans le cas de matériaux organiques. Par ailleurs, les pérovskites sont très tolérantes aux défauts ponctuels grâce à la nature anti-liante de leur orbitale de valence[39,40]. Les défauts intrinsèques tels que les lacunes et les joints de grains, créent seulement des pièges de niveau peu profond dans la largeur de bande interdite (typiquement 0,05 eV au-dessus de la bande de valence ou en-dessous de la bande de conduction), et n'agissent pas comme centre de recombinaison comme démontré par des calculs théoriques[41].

1.2.3 Synthèse des couches minces

En plus de leurs excellentes propriétés électroniques, les pérovskites halogénées sont très intéressantes puisque qu'elles peuvent être fabriquées selon différentes techniques. Une multitudes de méthodes de synthèse ont été développées pour contrôler l'épaisseur, la morphologie, la taille des grains et le recouvrement des couches minces pérovskites[42]. On distingue principalement 3 méthodes de synthèse : le dépôt en une étape à partir d'une solution[43], le dépôt séquentiel à partir d'une solution[44] et le dépôt par vapeur[45,46] (Figure 1.6). Ces trois méthodes ont été utilisées pour fabriquer des cellules pérovskites avec différents substrats, architectures et configurations, et démontrant des rendements de conversion supérieurs à 15 %.

Dépôt en une étape à partir d'une solution Cette méthode est la plus largement employée pour la fabrication des couches minces pérovskites sur des substrats compacts organiques et inorganiques (cellules avec architecture planaire). Une solution contenant les précurseurs de la pérovskite est préparée en mélangeant les précurseurs AX (A = CH_3NH_3, $CH(NH_2)_2$, Cs et X = I, Br, Cl) et PbX_2 (X = I, Br, Cl) avec un ratio molaire 1 :1 (stœchiométrique) ou 3 : 1 (non stœchiométrique) dans un solvant aprotique polaire (diméthylformamide, dimethylsulfoxide, gamma-butyrolactone,...) pendant plusieurs heures à température ambiante ou avec chauffage jusqu'à l'obtention une solution limpide. Cette solution est ensuite utilisée pour la fabrication des films pérovskites sur un substrat organique ou inorganique par *spin-coating*. La pérovskite cristallise lorsque le solvant s'évapore pendant la rotation du substrat. Après le dépôt un recuit à environ 100 °est nécessaire pour compléter la cristallisation et évaporer les résidus de solvants. Cette technique de fabrication permet de modifier de nombreux paramètres tels que la concentration de la solution de précurseurs[47], le type de solvants[48],

l'épaisseur du film de pérovskite[49], la température et le temps de recuit[50], afin d'obtenir les couches minces avec les caractéristiques désirées. Des variantes de ce procédé sont également apparues, dans le but d'améliorer la morphologie des couches minces pérovskites :

- l'ajout de dopants dans la solution de précurseurs : l'addition de Cl^-, sous la forme de $PbCl_2$ ou de MACl a été employée pour obtenir des films avec une meilleure couverture de la surface du substrat et des domaines cristallins de plus grande taille[51–54] ;
- le dépôt à chaud : la solution de précurseurs est chauffée à 70 °avant d'être déposée par *spin-coating* sur le substrat préalablement chauffé à 180 °C. Cette technique permet d'obtenir des grains de la taille du micromètre formant une couche de pérovskite dense[55] ;
- le dépôt avec cristallisation rapide : après le dépôt de la solution de précurseurs, le substrat est immédiatement exposé pendant le *spin-coating* à un second solvant (chlorobenzène, toluène, diéthyl éther) pour induire la cristallisation de la pérovskite. Le rôle de ce second solvant est de diminuer brutalement la solubilité de la pérovskite dans le mélange de solvants afin de promouvoir la nucléation et la croissance rapide des cristaux de pérovskite formant ainsi une couche dense[56] ;
- le dépôt avec plusieurs solvants : les précurseurs sont solubilisés dans un mélange de solvants (typiquement diméthylsulfoxide et gamma-butyrolactone). Après le dépôt de la solution de précurseurs, le substrat est immédiatement exposé pendant le *spin-coating* à un anti-solvant (chlorobenzène, toluène, diéthyl ether) pour former un composé intermédiaire, qui est ensuite converti en pérovskite par recuit du substrat. L'intermédiaire ralenti la réaction entre les précurseurs, ce qui permet d'obtenir des films uniformes et denses[57].

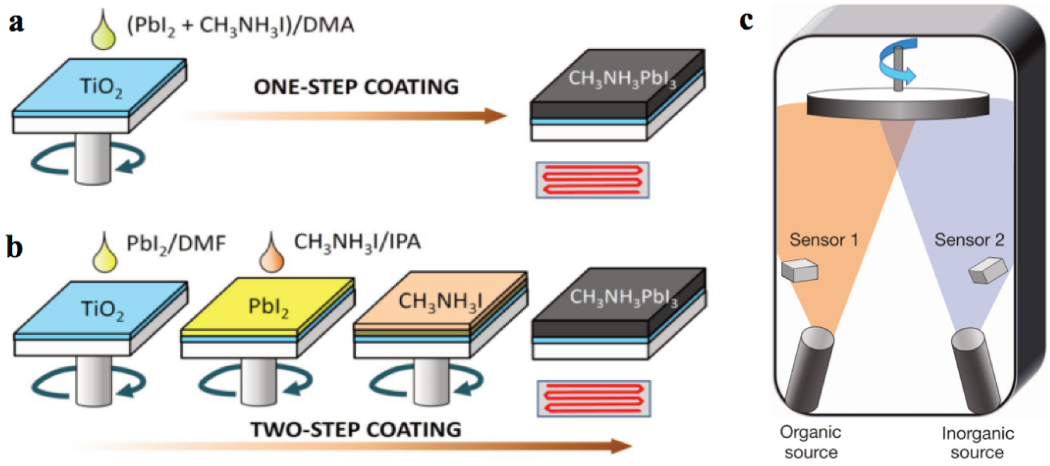

Figure 1.6. Méthodes de fabrication des couches minces pérovskites hybrides : dépôt en solution **(a)** en une étape, **(b)** séquentiel[58] et **(c)** dépôt par co-évaporation[45].

Dépôt séquentiel à partir d'une solution La procédure par déposition séquentielle est principalement employée pour la fabrication des couches minces pérovskites sur des substrats de TiO_2 mésoporeux[44] (cellules avec architecture mésoporeuse). Le PbI_2 est en premier déposé par *spin-coating* à partir d'une solution dans le diméthylformamide qui est infiltrée dans le TiO_2 mésoporeux. Ensuite une solution de CH_3NH_3I dans l'isopropanol est déposée sur le PbI_2 par *spin-coating* ou *dip-coating*, formant ainsi la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$. Le dépôt séquentiel permet un meilleur contrôle de la morphologie de la pérovskite dans les

nanopores du TiO_2 en comparaison au procédé en une étape[58]. Cette technique de fabrication permet de modifier de nombreux paramètres comme pour la technique de déposition en une étape.

Dépôt par évaporation Cette méthode de fabrication consiste à évaporer les précurseurs de la pérovskite, PbI_2 et CH_3NH_3I simultanément[45] ou séquentiellement[46]. Elle permet d'obtenir des couches minces pérovskites homogènes, denses et avec grains possédant une faible dispersion en taille. Cependant cette technique est moins utilisée que celles mentionnées précédemment puisqu'elle nécessite un équipement de vide poussé.

1.3 Nanocristaux pérovskites à base d'halogénures de plomb

Les pérovskites à base d'halogénures de plomb se sont révélées être des couches minces remarquables en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques. Très récemment elles se sont aussi illustrées comme étant d'excellent semiconducteurs colloïdaux dans le domaine des nanocristaux.

1.3.1 Généralités

Les nanocristaux semiconducteurs colloïdaux (en anglais *quantum dots*) sont des nanoparticules semiconductrices généralement d'une taille inférieure à 10 nm. Elles sont constituées d'un cœur inorganique, formé par quelques centaines ou milliers d'atomes, dont la surface est recouverte par une fine couche de molécules organiques appelées ligands ou surfactants. La réduction de taille, en plus d'augmenter considérablement le rapport surface/volume, permet aux niveaux électroniques de ces semiconducteurs d'être discrétisés, induisant un confinement quantique exploitable pour des propriétés optoélectroniques. Ainsi pour un même composé, de nombreuses propriétés physiques diffèrent entre les nanocristaux et le matériau massif.

Les nanocristaux semiconducteurs sont en particulier étudiés pour leurs caractéristiques optiques telles que l'absorption et la photoluminescence. Ils peuvent absorber des photons dont l'énergie est supérieure à leur largeur de bande interdite (Figure 1.7a). Ceci se manifeste sur le spectre d'absorption sous la forme d'un pic excitonique qui correspond à la transition optique du premier état excité (Figure 1.7b). La position du pic d'absorption (à une longueur d'onde donnée) est fonction de la largeur de bande interdite des nanocristaux et sa largeur peut renseigner sur la dispersion en taille des nanocristaux. Si la dispersion en taille est grande, on observe un épaulement du pic excitonique. Lorsque la dispersion en taille des nanocristaux est faible, le spectre est mieux résolu et on peut observer les absorptions aux faibles longueurs d'onde qui sont caractéristiques des transitions optiques à plus haute énergie.

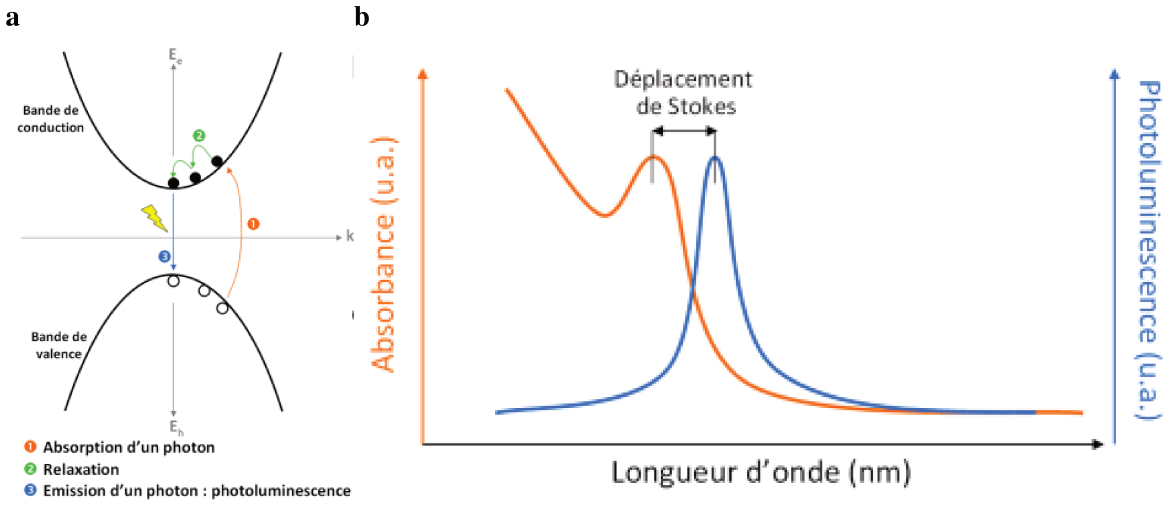

Figure 1.7. **(a)** Schéma illustrant l'absorption et l'émission (photoluminescence) dans un nanocristal[59] et **(b)** spectres d'absorption et d'émission d'une solution colloïdale de nanocristaux.

La photoluminescence (PL) est le phénomène réciproque de l'absorption et est par définition l'émission d'un photon. Il existe deux types d'émission : la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence correspond à l'absorption d'un photon puis, de l'émission d'un photon de moindre énergie issu de la désexcitation de l'électron après relaxation de celui-ci par le biais de phonons (Figure 1.7a). Le photon émis sera donc de longueur d'onde plus grande (et d'énergie plus faible). La différence d'énergie entre le photon absorbé et le photon émis est appelé décalage de Stokes et à pour origine la relaxation d'une partie de l'énergie de ce photon sous la forme de phonons (vibration du réseau). Ce décalage a lieu dans la majorité des cas vers les plus faibles énergies. La phosphorescence est un phénomène similaire à la fluorescence, mais à une échelle de temps plus grande. L'énergie du photon émis correspond quasiment à la valeur de la largeur de bande interdite des nanocristaux. Cependant la présence de défauts de surface peut inhiber cette émission à cause du piégeage des porteurs de charge. On définit le rendement quantique comme étant le rendement de conversion des photons émis par rapport aux photons absorbés. Il dépend de la qualité des nanocristaux (défauts de surface, dispersion en taille, hétérogénéité de la stœchiométrie) et de leur état de surface (nature des ligands, passivation).

1.3.2 Propriétés optiques

Les nanocristaux pérovskites à base d'halogénure de plomb $APbX_3$ sont notamment caractérisés par une émission étroite dans le domaine du visible avec une largeur à mi-hauteur inférieure à 100 meV : 12 nm dans le bleu à 400 nm ($CsPbCl_3$), 20 nm dans le vert à 520 nm ($CsPbBr_3$), et 40-45 nm dans le vert à 690 nm ($CsPbI_3$). De plus il présentent un rendement quantique élevé allant de 50 % ($CsPbCl_3$) et jusqu'à 100 % ($CsPbBr_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$)[60,61]. L'émission dans le visible peut être modulée en fonction de la composition des nanocristaux (nature du cation A^+, mélange d'anions Cl^- :Br^- ou Br^- :I^-) (Figure 1.8a), de leur taille et de leur forme. Les spectres d'absorption des nanocristaux sont bien structurés et le décalage de Stokes est faible, environ 10-15 nm vers le rouge (Figure 1.8b).

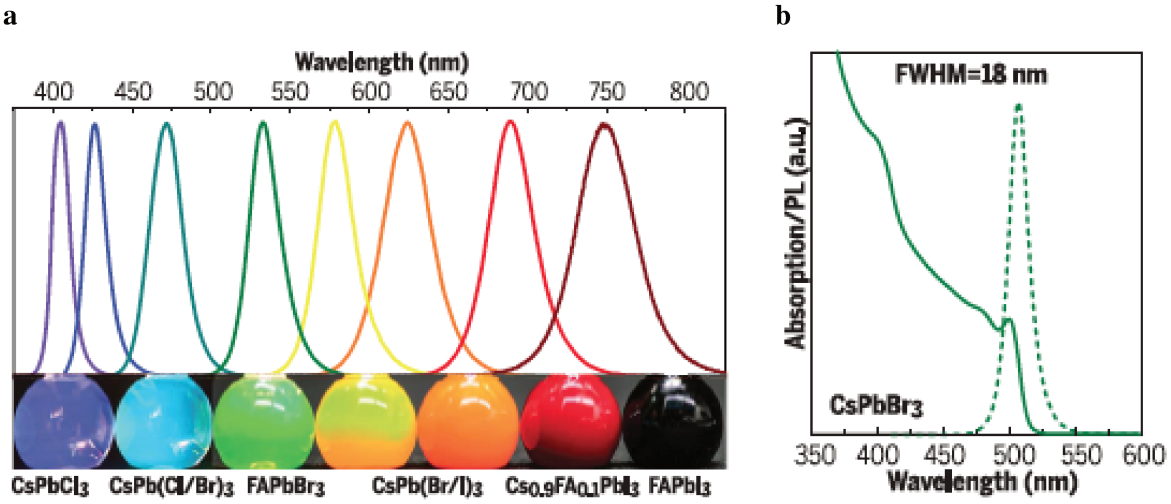

Figure 1.8. **(a)** Spectres d'émission et photos correspondantes de solutions colloïdales de nanocristaux pérovskites $APbX_3$ avec diverses compositions. **(b)** Spectres d'absorption et de photoluminescence de nanocristaux $CsPbBr_3$ de 8 nm[62].

Les nanocristaux pérovskites sont également peu sensibles aux défauts comme les matériaux massifs homologues. Une étude théorique a montré que les défauts ponctuels à la surface des nanocristaux sont nombreux puisque leur énergie de formation est faible et que les nanocristaux présentent une grande surface spécifique[63]. Cependant, ils ne créent que des pièges de niveau peu profond et n'ont donc pas d'impact majeur sur les propriétés optiques et électroniques des nanocristaux. Cette grande tolérance aux défauts est à l'origine de leur forte photoluminescence. De plus, la luminescence des nanocristaux ne requiert pas une passivation électronique de leur surface contrairement aux nanocristaux semiconducteurs conventionnels tels que CdSe et InP.

1.3.3 Synthèse des nanocristaux

Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour contrôler la taille, la forme et la composition des nanocristaux pérovkites halogénés. On distingue principalement deux méthodes : celle par injection à chaud largement utilisée pour la synthèse de nanocristaux inorganiques[60] et le procédé par précipitation en présence de ligands employé pour la synthèse des nanocristaux pérovskites hybrides[64]. La méthode par injection à chaud, conduite sous atmosphère inerte, consiste en la précipitation contrôlée des ions Cs^{+}, Pb^{2+} et X^{-} sous la forme de nanocristaux $CsPbX_3$ en faisant réagir à 180 °C l'oléate de césium avec PbX_2 dans un solvant à haut point d'ébullition, l'octadécène. Un mélange équivolumique de ligands organiques, typiquement l'acide oléique et l'oleylamine, est ajouté dans le solvant afin de solubiliser PbX_2 et de stabiliser colloïdalement les nanocristaux formés. Le procédé de synthèse par précipitation est encore plus rapide à mettre en œuvre. Pour cela, un bon solvant (tel que le diméthylformamide) contenant les précurseurs (tels que CH_3NH_3Br et $PbBr_2$) et des ligands organiques (l'acide oléique et l'oleylamine) est injecté sous vive agitation dans un mauvais solvant (le toluène). D'après Zhang et coll.[65], le processus de cristallisation des nanocristaux est régi par la sursaturation induite par le changement de solubilité lors du mélange de solvants. L'oleylamine contrôle la cinétique de cristallisation, ce qui détermine principalement la taille des nanocristaux. Tandis que l'acide oléique joue un rôle important dans la suppression des effets d'agrégation entre les particules et contribue à leur stabilité colloïdale.

1.4 Cellules photovoltaïques avec absorbeur pérovskite

1.4.1 Ascension des cellules pérovskites

Le potentiel des pérovskites halogénées hybrides a été révélé en 2009 lorsqu'elles ont été employées pour la première fois en tant qu'absorbeur dans des cellules photovoltaïques. Kojima et coll. ont intégré la pérovskite 3D $CH_3NH_3PbI_3$ à des cellules solaires à colorants avec un électrolyte liquide, démontrant ainsi un rendement de conversion photovoltaïque de 3,8 %[66]. En 2012, une avancée majeure a été réalisée en remplaçant l'électrolyte liquide par un électrolyte solide, ce qui a permis d'atteindre un rendement de conversion de 9%[43,67]. Suite à ces travaux, les cellules photovoltaïques avec l'absorbeur pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$, plus communément appelées cellules pérovskites, ont suscité un engouement sans précédent auprès de la communauté scientifique. L'évolution de l'architecture des cellules et des procédés de fabrication de l'absorbeur pérovskite et des dispositifs ont contribué à une ascension fulgurante des performances des cellules pérovskites jusqu'à atteindre 22,7% en 2017, rivalisant ainsi avec les autres technologies photovoltaïques telles que les cellules à base de silicium ou les technologies couches minces (Figure 1.9).

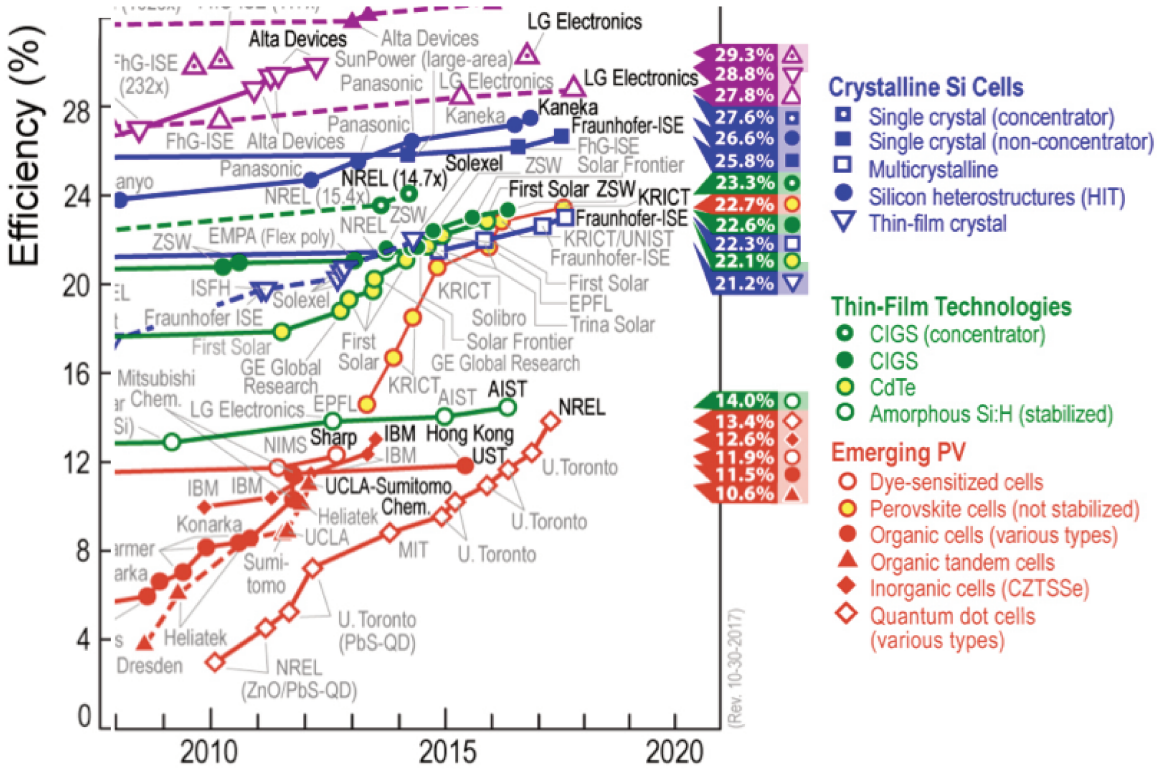

Figure 1.9. Graphique représentant le rendement de conversion des meilleures cellules solaires à l'échelle du laboratoire[68].

1.4.2 Fonctionnement et caractéristiques des cellules pérovskites

Les cellules pérovskites sont assimilées à des jonctions pn (hétérojonctions)[69]. Elles sont constituées d'un empilement de couches minces nanostructurées : un semiconducteur de type p, l'absorbeur pérovskite, et un semiconducteur de type n. De part et d'autre des semiconducteurs de type p et n sont placés des électrodes. Le principe de fonctionnement de ces cellules est illustré sur la Figure 1.10. La pérovskite absorbe la lumière solaire, ce qui photogénère des excitons à l'intérieur de cette couche mince (1). Les excitons se dissocient : les électrons sont transférés au semiconducteur de type n (2) et les trous au semiconducteur de type p (3) (ou de manière équivalente, les électrons sont transférés du semiconducteur type p à la pérovskite). En plus de la génération et de l'extraction des porteurs de charge, des procédés indésirables se produisent également tels que la recombinaison des excitons (4), le transfert retour des porteurs de charge des semiconducteurs n et p vers la pérovskite (5,6) et entre les semiconducteurs n et p (7) (cela se produit notamment si la couche mince de pérovskite est non homogène)[70].

La caractéristique électrique de la cellule représentant la densité de courant J en fonction de la tension appliquée V est décrite par la relation suivante[71] :

$$J(V) = J_0[exp(\frac{q(V - R_sJ)}{nkT}) - 1] + \frac{V - R_sJ}{R_{sh}} - J_{ph} \tag{1.3}$$

où J_0 représente la densité de courant à saturation et J_{ph} la densité de courant photogénérée,

R_{sh} la résistance de shunt, R_s la résistance de série, n le facteur d'idéalité de la diode (égal à 1 si la diode est idéale), T la température, k la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire.

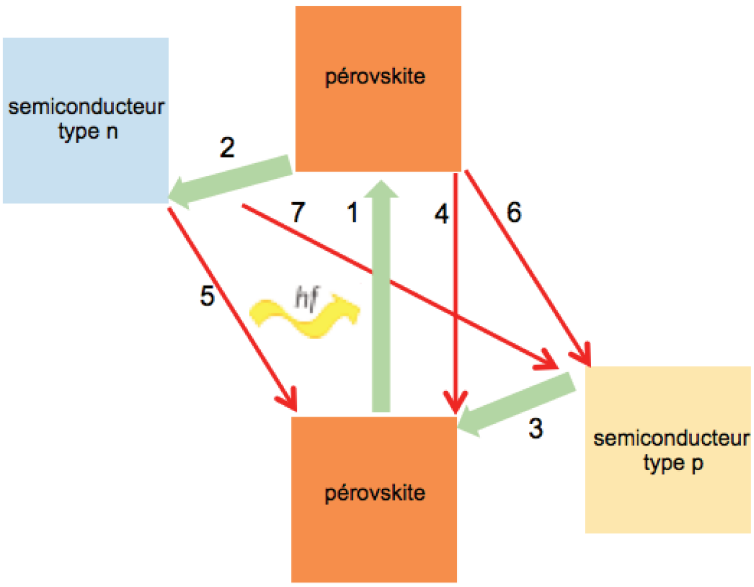

Figure 1.10. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule pérovskite. Les flèches vertes et rouges représentent respectivement les procédés désirables pour la conversion de l'énergie solaire en courant électrique et les mécanismes indésirables entraînant des pertes (hf, énergie d'un photon)[70].

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées en mesurant la densité de courant traversant la cellule sous un potentiel variable dans le noir et sous éclairement. On obtient ainsi la courbe J(V) (Figure 1.11a), qui permet de déterminer les paramètres de la cellule et son rendement de conversion photovoltaïque. Dans le noir, la cellule est traversée par un très faible courant jusqu'à ce que le potentiel excède une valeur seuil correspondant à la tension de circuit ouvert V_{OC}. Dans ce cas, elle se comporte comme une diode. Lorsque la cellule est illuminée, elle est traversée par un courant, ce qui se traduit par un déplacement vers le bas de la courbe J(V) obtenue dans le noir, d'une valeur correspondant à la densité de courant de court circuit J_{SC}, c'est-à-dire lorsque le potentiel est nul. La valeur de J_{SC} est la densité de courant maximale que peut délivrer la cellule. Elle dépend entre autres de la puissance d'illumination, de la longueur d'onde du rayonnement incident, et de la mobilité des porteurs de charge. La tension en circuit ouvert V_{OC} correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes lorsque le courant circulant dans la cellule est nul. C'est la tension maximale créée par la cellule. Dans les cellules pérovskites, la V_{OC} est inférieure ou égale à la largeur de bande interdite du matériau pérovskite. La valeur de la V_{OC} est affectée par la recombinaison des porteurs de charge, la morphologie de l'absorbeur et la qualité des interfaces entre l'absorbeur et les électrodes. Comme mentionné précédemment dans l'Équation 1.3, les résistances de shunt R_{sh} et de série R_s engendrées par effets parasites conduisent à des pertes de courant dans la cellule. Graphiquement elles correspondent à l'inverse de la pente de la courbe J(V) au point où le potentiel est nul pour R_{sh} et au point où la densité de courant est nulle pour une tension supérieure à V_{OC} pour R_s (Figure 1.11b). Une résistance de shunt

R_{sh} faible traduit une fuite de courant dans la cellule à cause des défauts de fabrication. Pour une cellule photovoltaïque idéale, la valeur de R_{sh} tend vers l'infini mais en pratique elle est égale à quelques MΩ. La résistance série R_s est crée par la résistivité des matériaux, des électrodes et du contact entre les électrodes et les matériaux. Sa valeur tend vers 0, dans le cas idéal, et est généralement inférieure à 50 Ω.

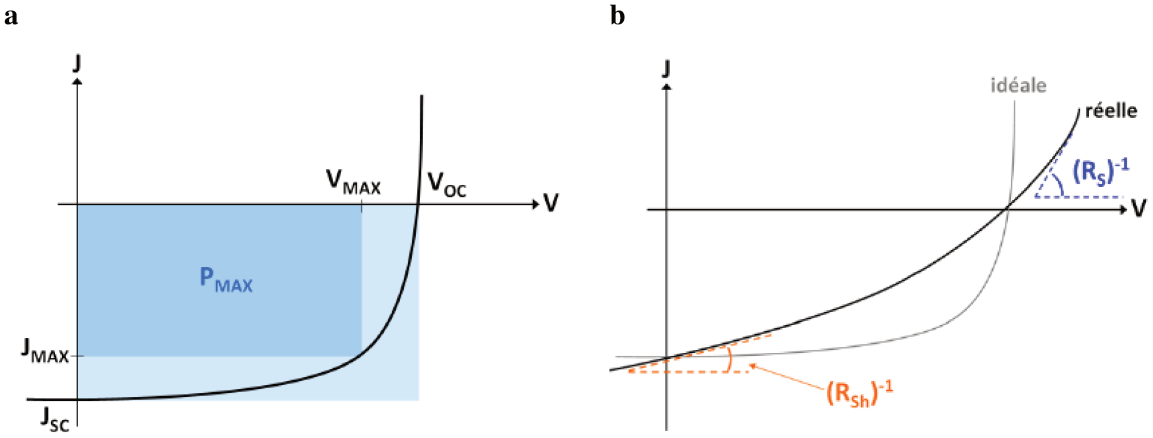

Figure 1.11. **(a)** Courbe J(V) représentant la densité de courant J en fonction du potentiel appliqué à une cellule sous éclairement. **(b)** Représentation graphiques des résistances de shunt R_{sh} et de série R_s.

La puissance délivrée par la cellule est le produit de la densité de courant J et de la tension V (Figure 1.11). Le facteur de forme (FF) est un paramètre qui caractérise le point de fonctionnement maximal d'une cellule. Il décrit la qualité et l'idéalité d'une cellule. Le facteur de forme est le rapport de la puissance maximale générée par la cellule P_{max} (Figure 1.11a) et de la puissance théorique P_{theo} :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{theo}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}} \tag{1.4}$$

Le facteur de forme peut être représenté graphiquement par des rectangles comme illustré sur la Figure 1.11a. Pour une cellule idéale, la courbe J(V) est équivalente à un rectangle (aire bleu pâle). Le point de fonctionnement maximal P_{max} est obtenu pour J_{SC} et V_{OC} (P_{theo}) et le facteur de forme est alors égal à 1. Cependant en pratique, des mécanismes non désirables engendrent une diminution de la puissance théorique maximale P_{theo} et la courbe J(V) s'arrondie. La puissance maximale générée par la cellule P_{max} est alors représentée par le rectangle bleu foncé de plus petite taille, qui est la surface rectangulaire la plus grande que l'on peut définir sous la courbe J(V).

Le rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule, aussi appelé efficacité, est défini par le rapport de la puissance maximale P_{max} de la cellule et de la puissance incidente de la source de lumière P_{in} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{in}} \tag{1.5}$$

L'efficacité d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. Ainsi les dispositifs photovoltaïques sont caractérisés dans des conditions

standard définies par la Commission Électrotechnique Internationale (IEC). Les cellules sont mesurées sous éclairement à l'aide d'un simulateur solaire recréant l'éclairement du soleil avec un rayonnement AM1.5, à 25 ° C et sous un flux de 100 mW cm^{-2}. On appelle AM (pour *air mass*) le rayonnement arrivant sur Terre après les atténuations subies par les différentes couches de l'atmosphère. Son coefficient est défini par l'inverse du cosinus de l'angle que fait le soleil avec sa position au zénith. Par définition, pour un rayonnement AM1.5, la position du soleil forme un angle de 48 °par rapport à son zénith.

La mesure de la caractéristique des cellules pérovskites est aussi dépendante des conditions de mesure comme la vitesse et le sens du balayage en tension. Ceci se manifeste sous la forme d'hystérèse sur les courbes J(V) (Figure 1.12). Cependant cette hystérèse n'est pas seulement induite par les effets capacitifs de charge et de décharge, puisque même à très faible vitesse de balayage, l'hystérèse peut encore être observée. L'origine de ce phénomène est attribuée à la migration des ions dans la couche de pérovskite modifiant ainsi le champ électrique[72]. Suivant la composition chimique et la morphologie de l'absorbeur pérovskite et l'architecture de la cellule, l'hystérèse est plus ou moins prononcée voire inexistante[73].

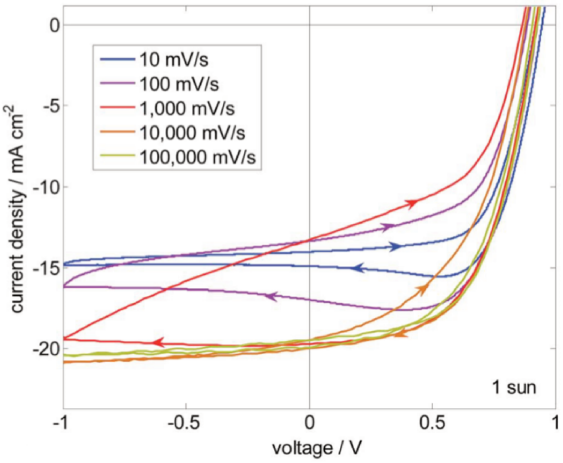

Figure 1.12. Courbe J(V) représentant le phénomène d'hystérèse pour différentes vitesses de balayage en tension[74].

1.4.3 Architecture des cellules pérovskites

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques avec absorbeur pérovskite a été démontré en utilisant la configuration des cellules solaires à colorants[66]. Kojima et coll. ont utilisé une couche épaisse de TiO_2 (8 à 12 μm) dans laquelle ils ont infiltré la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ puis ajouté un électrolyte liquide, démontrant ainsi un rendement de conversion photovoltaïque de 3,8 %. Une avancée majeure a été réalisée avec l'introduction d'un électrolyte solide par Kim et coll.[43] et Lee et coll.[67], qui au contraire de leur analogue liquide, ne dissout pas la couche de pérovskite. Les travaux suivants employant des configurations similaires ont ainsi démontré une série de records successifs jusqu'à atteindre 22,7 %[68]. Les cellules pérovskites sont généralement constituées d'un empilement de couches minces comprenant

(Figure 1.13) : un oxyde conducteur transparent (typiquement SnO_2 : >F ou SnO_2 : >I) déposé sur un substrat transparent (en verre ou polymère), un matériau semiconducteur type n sous la forme d'une couche mince compacte et/ou mésoporeuse, l'absorbeur pérovskite infiltré dans la couche mésoporeuse et/ou formant une couche compacte au-dessus du semiconducteur type p, et une couche d'un matériau semiconducteur type p (HTM, *hole transporting material*), elle même recouverte d'une électrode métallique. Ce type de configuration est la plus utilisée dans les études des cellules pérovskites et a permis d'établir la majorité des records d'efficacité. On distingue les cellules avec une architecture planaire (Figure 1.13a) pour lesquelles le semiconducteur type n est sous la forme d'une couche compacte, et les cellules avec l'architecture mésoporeuse pour lesquelles le semiconducteur type n est présent sous la forme d'une couche compacte et d'une couche mésoporeuse (Figure 1.13b).

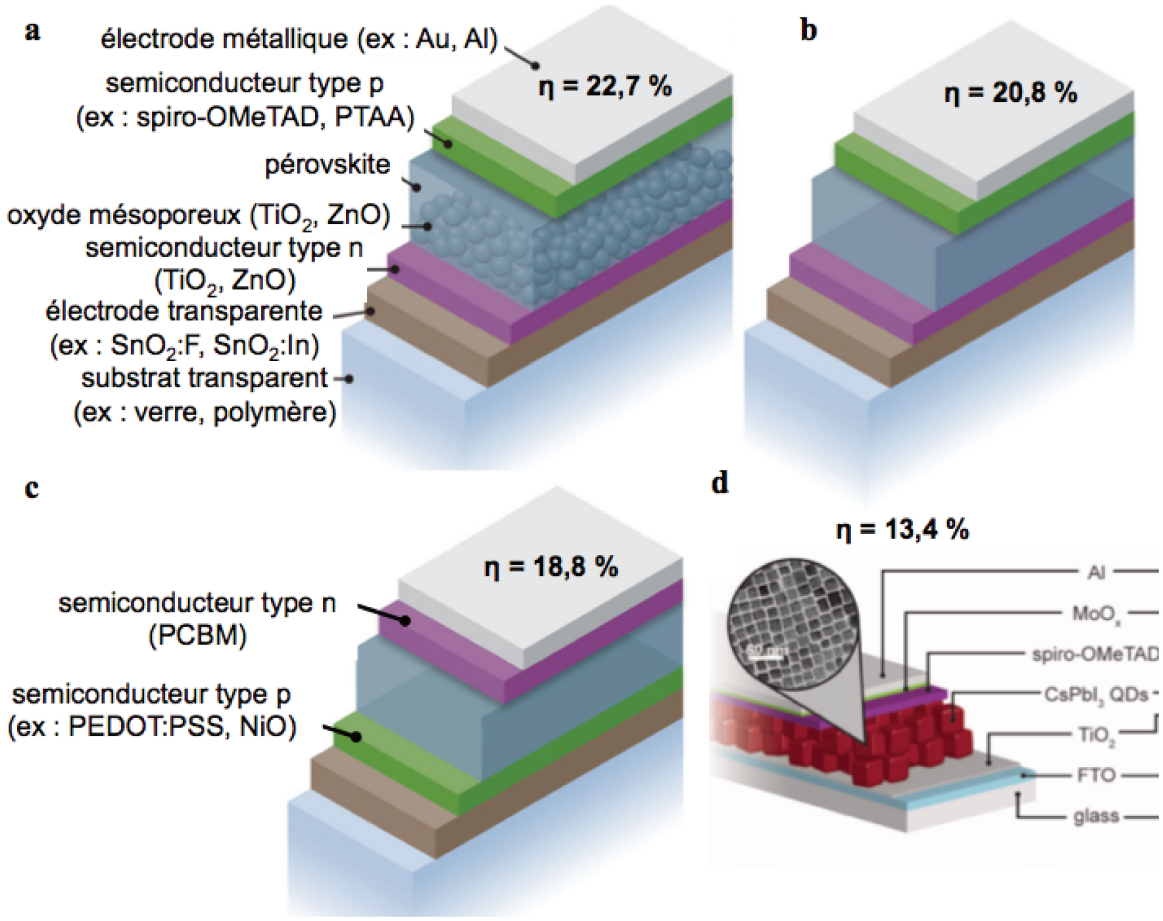

Figure 1.13. Les différents type d'architecture des cellules pérovskites[75] et le meilleur rendement associé η (tout types d'absorbeur pérovskites confondus) : **(a)** planaire[76], **(a)** mésoporeuse[68], **(c)** inverse[77] et **(d)** à nanocristaux[78].

Des cellules avec un empilement de couches à l'inverse de celui décrit ci-dessus ont également été développées, et sont dénommées cellules avec architecture inverse (Figure 1.13c). Plus récemment, les pérovskites halogénées ont été intégrées dans des cellules photovoltaïques à base de nanocristaux. Pour cela, l'absorbeur pérovskite présent sous la forme de couche mince dans les cellules avec architecture planaire a été remplacé par des nanocristaux

pérovskites inorganiques tels que $CsPbX_3$. Les cellules photovoltaïques à base de nanocristaux ont démontré un rendement de conversion de plus de 5 % avec $CsPbBr_3$ [79] et de plus de 10 % avec $CsPbI_3$ [78], dépassant ainsi les efficacités des cellules pérovskites inorganiques couches minces $CsPbX_3$ [80,81]. Cette approche apparaît donc très prometteuse pour le futur développement des cellules pérovskites d'autant plus que des travaux récents du NREL montrent que le meilleur rendement certifié des cellules à base de nanocristaux (tout type d'absorbeur confondus) s'élève à 13,4 % (Figure 1.9)[68].

Le choix des matériaux semiconducteurs type p et n influence les performances des cellules pérovskites et en particulier le facteur de forme. De plus, le semiconducteur de type n est principalement responsable de la tension en circuit ouvert[82]. La Figure 1.14 montre les niveaux d'énergie de différents semiconducteurs type p et n couramment utilisés dans les cellules pérovskites. Les cellules avec l'architecture planaire et mésoporeuse emploient majoritairement le TiO_2 ou le ZnO comme semiconducteur type p et le spiro-OMeTAD ou le PTAA comme semiconducteur type n. Tandis que les cellules avec architecture inverse utilisent principalement le PEDOT : PSS ou le NiO comme semiconducteur type n et le PCBM comme semiconducteur type p.

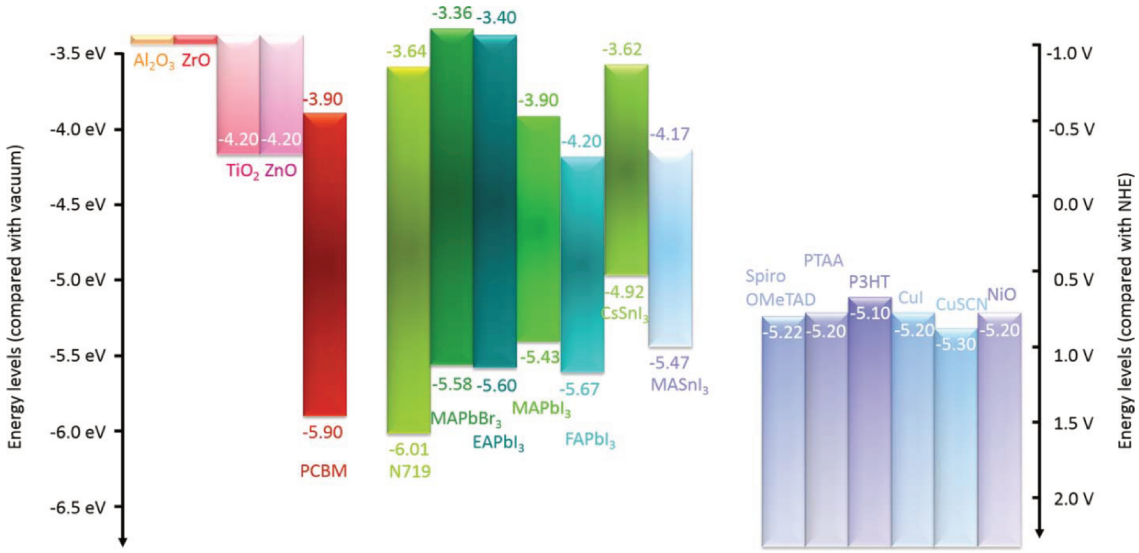

Figure 1.14. Schéma des niveaux d'énergie des matériaux semiconducteurs type n (rouge), pérovskites (vert), et semiconducteurs type p (bleu) couramment employés dans les cellules pérovskites[83].

1.4.4 Autres applications des pérovskites en optoélectronique

Les résultats obtenus pour les cellules photovoltaïques avec un rendement de conversion élevé suggèrent que les pérovskites à base d'halogénure de plomb sont d'excellents semiconducteurs pour les dispositifs optoélectroniques en général. En effet un absorbeur pour les cellules solaires doit être aussi un bon émetteur de lumière d'après l'équation détaillée de Shockley–Queisser[84], où toutes les recombinaisons doivent être radiatives. Des travaux ont

montré que les pérovskites possèdent une forte photoluminescence, les rendant comme candidat potentiel pour une utilisation non seulement dans les cellules solaires mais aussi dans des dispositifs émetteurs de lumière[85,86]. Ainsi le développement des pérovskites halogénées pour le photovoltaïque a conduit à l'utilisation de ces matériaux dans d'autres types de dispositifs optoélectroniques[87,88] tels que les diodes électroluminescentes[89,90], lasers[91,92], photodétecteurs[93,94], transistors à effet de champ[95] et guide d'ondes[96,97].

1.5 Pérovskites halogénées sans plomb

Les pérovskites halogénées sont des matériaux prometteurs pour les dispositifs optoélectroniques et notamment les cellules photovoltaïques. Cependant leur développement à plus grand échelle est restreint à cause de leur instabilité dans les conditions ambiantes (en particulier, en présence d'humidité, de chaleur et sous illumination prolongée) et de leur toxicité et impact environnemental lié à la présence du plomb. Le problème de l'instabilité a été en partie résolu en modifiant la composition des pérovskites $APbX_3$ grâce à un mélange de cations organiques et inorganiques sur le site A ou l'utilisation de cation organiques plus grands pour former des pérovskites 2D[98–100] ou 2D-3D[101]. L'efficacité des cellules pérovskites sur plusieurs années reste encore à être démontrée. L'autre problème rencontré par les cellules pérovskites est la présence du plomb dans le matériau absorbeur, qui contribue largement à leurs propriétés photovoltaïques exceptionnelles. Cependant lorsque l'absorbeur pérovskite se dégrade, des composés à base de plomb (comme PbI_2) solubles dans l'eau se forment. Ces derniers peuvent s'accumuler dans l'environnement, puis dans le corps humain[102]. L'accumulation de quelques microgrammes de plomb dans l'organisme, et en particulier chez les enfants est dangereuse[103]. Pour réduire le danger d'exposition au plomb, on peut développer des stratégies d'encapsulations, ce qui participe également à améliorer la stabilité des cellules. Typiquement les procédés d'encapsulation les plus robustes consistent à sceller hermétiquement les cellules solaires entre deux plaques de verre et de films polymères, afin de garantir une étanchéité totale par rapport à l'humidité et l'oxygène. En plus d'améliorer l'encapsulation des pérovskites, une autre solution est le remplacement du plomb dans les pérovskites. Les matériaux alternatifs doivent remplir un certain nombre de critères pour égaler les performances des pérovskites à base d'halogénure de plomb tels qu'une forte absorption de la lumière et la tolérance aux défauts comme dans le cas de $MAPbI_3$. Idéalement, ces nouveaux matériaux pourront être facilement synthétisés à partir de solutions dans le but d'être compétitifs avec les technologies photovoltaïques établies.

La substitution du plomb avec des éléments non toxiques peut être généralement réalisée selon deux approches (Figure 1.15[104] :

- la substitution homovalente avec des cations métalliques isovalents (+2) tels que les éléments du groupe 14 (Ge, Sn), les métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba), les métaux de transitions (Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg), et les lanthanides (Eu, Tm, Yb). Dans ce cas, la structure des pérovskites formées peut être prédite par les facteurs de Goldschmidt et octaédrique (cf. section 1.1). Les pérovskites ont une structure 3D du type AMX_3 ou 2D telle que $A_mM_mX_{3m+2}$ ou $A_{n+1}M_nX_{3n+1}$;
- la substitution hétérovalente avec des cations métalliques aliovalents (+1, +3, +4) tels que les métaux de transition (Au), les éléments du groupe 13, 15 et 16 (Tl, Sb,

Bi, Te), et les lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Lu). Si l'on substitue directement le plomb avec un de ces éléments dans la structure $APbX_3$, l'équilibre des charges entre les anions et les cations n'est plus respecté. Dans ce cas, il existe plusieurs possibilités pour maintenir la neutralité de la structure. Si le Pb^{2+} est remplacé par un cation tétravalent (+4), la structure obtenue est du type A_2MX_6. Le Pb^{2+} peut aussi être remplacé par un mélange de deux cations, c'est-à-dire une proportion équivalente d'un cation monovalent (+1) et d'un cation trivalent (+3). On forme ainsi des pérovskites 3D doubles du type $A_2MM'X_6$. Enfin, si le plomb est substitué par un cation trivalent (+3), la structure pérovskite subie une modification considérable et des composés de plus faibles dimensions 0D ou 2D du type $A_3M_2X_9$ sont formés.

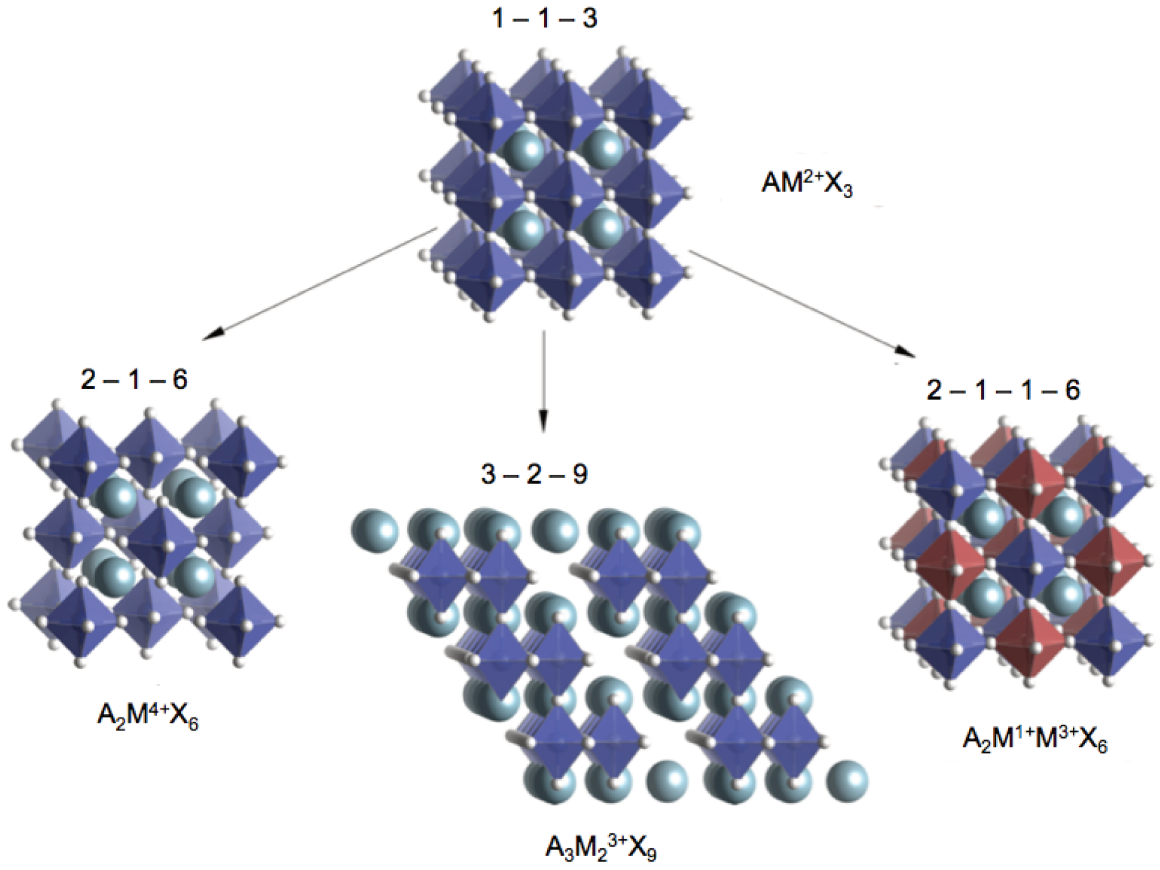

Figure 1.15. Structure des composés pérovskites sans plomb en fonction du type de substitution. De gauche à droite : substitution par un cation métallique B tétravalent (+4), trivalent (+3) et un mélange de cations monovalent (+1) et trivalent (+3)[105].

D'après les études par simulation numérique, il est évident que la structure électronique de Pb^{2+} dans les pérovskites AMX_3 est responsable de leur comportement photovoltaïque exceptionnel. Ainsi le choix le plus évident pour remplacer le plomb est d'utiliser un autre élément du groupe 14, comme Sn ou Ge qui présentent la même structure électronique s^2p^2 [106]. Pour former des ions bivalents +2, les éléments du groupe 14 conservent leur électrons s^2 appariés et perdent seulement leur électrons p. Le doublet non-liant formé par les électrons de l'orbitale s est plus courant pour les éléments lourds comme le plomb, où la contrac-

tion relativiste stabilise les orbitales s[107]. Par conséquent le plomb est plus stable dans l'état d'oxydation +2, alors que les éléments du même groupe plus légers comme Sn et Ge sont plus stables dans l'état d'oxydation +4. En effet, plusieurs essais de préparation des pérovskites AMX_3 sans plomb à base d'étain ou de germanium ont montré une stabilité critique, qui est directement corrélée avec l'oxydation de Sn et Ge résultant en la formation de lacunes[108]. À partir de 2014, les pérovskites à base d'halogénure d'étain ont été les premières pérovskites halogénées sans plomb à être étudiées pour les cellules photovoltaïques[109–111]. Jusqu'à présent les cellules pérovskites sans plomb à base de Sn sont les plus performantes (Tableau 1.2). Zhao et coll. ont récemment démontré un rendement de 8 % avec l'absorbeur $FA_{0,75}MA_{0,25}SnI_3$[112]. Le mélange de cations organiques permet de former un film plus compact et plus uniforme, ce qui est important pour améliorer la stabilité de Sn^{2+}. La réduction de l'atmosphère durant la fabrication des dispositifs[113] ou en ajoutant du SnF_2 dans les cellules[114,115] sont d'autres méthodes pour empêcher l'oxydation de Sn^{2+}.

Tableau 1.2. Meilleures cellules pérovskites sans plomb.

Pérovskite	Dimension	E_{gap} [eV]	Efficacité [%]	Référence
$CsSnI_3$ (+ SnF_2)	3D	1,3	2,0	[114]
$MASnI_3$	3D	1,23	6,4	[109]
$FASnI_3$ (+ SnF_2-pyrazine)	3D	1,41	4	[116]
$FA_{0,75}MA_{0,25}SnI_3$ (+ SnF_2)	3D	1,36	8,1	[112]
$CsGeI_3$	3D	1,63	0,1	[117]
$MAGeI_3$	3D	2	0,2	[117]
$MA_2CuCl_2Br_2$	2D	3	< 0,1	[118]
$(p\text{-}F\text{-}C_6H_5C_2H_4NH_3)_2CuBr_4$	2D	1,74	0,5	[119]
$(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2CuBr_4$	2D	1,76	0,6	[119]
$Cs_3Bi_2I_9$	0D	2,2	1,1	[120]
$MA_3Bi_2I_9$	0D	2,1	0,1	[120]
$Cs_3Sb_2I_9$	0D	2,05	< 0,1	[121]
$MA_3Sb_2I_9$	0D	2,14	0,5	[122]
$Cs_2AgBiBr_6$	3D	2,21	2,43	[123]

E_{gap} : largeur de bande interdite

Le remplacement du plomb avec des métaux de transition est attractif puisque ces métaux sont abondants et leur chimie est riche. La multiplicité de leur nombre d'oxydation peut cependant causer des problèmes de stabilité des matériaux. Une étude par criblage a montré la possibilité de substituer jusqu'à 25 % mol du Pb^{2+} dans des couches minces $MAPbI_3$ par des métaux de transitions tels que Co, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn[124]. La substitution partielle influence les propriétés optiques et les performances photovoltaïques de $MAPbI_3$. En particulier, lorsque le Pb^{2+} est remplacé par Co^{2+}, les pérovskites montrent des propriétés électroniques et cristallographiques différentes de $MAPbI_3$ tout en maintenant des performances photovoltaïques similaires. Par ailleurs, la substitution partielle du Pb^{2+} par 5 % mol de Zn^{2+} ou 45 % mol de Mn^{2+} dans des nanocristaux pérovskites inorganiques $CsPbX_3$ a également été reportée[125–129]. Le remplacement total du plomb avec des métaux de transitions conduit à la formation de composés avec une structure 2D de type Ruddlesden-Popper[11], puisque que les rayons cationiques des métaux de transitions (environ 70-80 pm)[130] dif-

fèrent largement de celui du Pb^{2+} (119 pm)[130]. Plusieurs pérovskites 2D à base d'halogénure de métaux de transitions telles que $(CH_3NH_3)_2CuCl_xBr_{4-x}$[118], $(CH_3NH_3)_2FeCl_4$[131] ou $(CH_3NH_3)_2PdCl_4$[132] ont été synthétisées. Seulement celles à base de Cu ont été testées en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques démontrant une faible efficacité < 1 % (Tableau 1.2) et avec une mauvaise stabilité en présence d'air[118].

Pour la substitution homovalente du Pb^{2+}, les cations des métaux alcalino terreux tels que Mg^{2+}, Ca^{2+} et Sr^{2+} ont été plus faiblement étudiés bien que le Sr^{2+} (118 pm[130]) soit le cation divalent qui possède un rayon le plus proche de celui du Pb^{2+}. Il a été montré que les métaux alcino-terreux peuvent remplacer jusqu'à 25 % du Pb^{2+}dans les matériaux pérovskites en couches minces ou en poudres $MAPbI_3$[124,133,134].

Au-delà de la substitution homovalente du plomb avec des cations métalliques +2, une autre possibilité est d'introduire un métal trivalent comme Bi^{3+} ou Sb^{3+}. Ces éléments ont une configuration électronique similaire au Pb^{2+} dont la présence d'électrons n s^2. Cependant l'état d'oxydation +3 contraint la possibilité de former la structure de la pérovskite 3D. Des composés avec de plus faibles dimensions du type $A_3M_2X_9$ avec soit une structure dimère 0D (bioctaèdres fusionnés) soit une structure en couche 2D (avec des octaèdres partageant les sommets) sont obtenus dans ce cas. Les composés $A_3Bi_2I_9$ ($A^+ = Cs^+$ ou $CH_3NH_3{}^+$) ont été évalués en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques[120,135–137]. Park et coll. ont montré que $Cs_3Bi_2I_9$ et $CH_3NH_33Bi_2I_9$ sont constitués de clusters $[Bi_2I_9]^{3-}$ entourés par les cations Cs^+ ou $CH_3NH_3{}^+$. En remplaçant Cs^+ ou $CH_3NH_3{}^+$ avec un plus petit cation comme Rb^+, un dérivé 2D de la structure pérovskite $Rb_3Bi_2I_9$ est obtenu et modifie la bande interdite qui passe de indirecte à directe[135]. Les performances de ces matériaux dans les cellules photovoltaïques ont atteint environ 1 % mais sont clairement limitées par les recombinaisons[137]. Les composés analogues avec Sb^{3+}, tel que $Cs_3Sb_2I_9$ ont aussi été étudiés. En fonction des conditions de synthèse, ils cristallisent dans une structure dimère 0D ou une structure en couche 2D identique à celle de $Rb_3Bi_2I_9$[138]. Leurs performances photovoltaïques sont également inférieure à 1 % (Tableau 1.2). Cependant les matériaux pérovskites de faibles dimensions sont souvent caractérisés par d'importants effets de confinement, qui sont moins désirables pour les applications photovoltaïques. Typiquement la masse effective des porteurs de charge augmente lorsque la dimension de la pérovskite diminue, ce qui se traduit par un faible transport le long de certaines directions du réseau et entrave l'extraction des charges aux électrodes[118,138]. De plus, les effets de confinement quantique augmentent considérablement l'énergie de liaison des excitons dans les matériaux de faibles dimensions[139] posant ainsi des difficultés pour la séparation des charges et la génération du photocourant. Pour éliminer totalement les effets de confinements, il est nécessaire de former des structures 3D et ainsi avoir des propriétés optolélectroniques plus proches de la pérovskite 3D $CH_3NH_3PbI_3$.

Les pérovskites doubles offrent la possibilité d'intégrer des cations +3 tels que Sb^{3+} et Bi^{3+} dans la structure pérovskite 3D, en ajoutant un cation +1 pour conserver l'équilibre des charges. Cette approche permet d'obtenir un plus grand nombre de nouvelles pérovskites potentiellement adaptées pour les matériaux photovoltaïques. Les pérovskites doubles sont étudiées dans un premier temps par simulations numériques pour identifier des compositions qui présentent un intérêt pour les absorbeurs photovoltaïques[140,141]. Dans un second temps, les matériaux ont été synthétisés et leurs propriétés optoélectroniques ont été étudiées puis

comparées aux études numériques. Zhao et al. ont identifié 64 nouveaux composés potentiels, combinant différents métaux monovalents et trivalents avec des halogénures. Parmi ces composés, 11 sont théorétiquement stables et adaptés pour le photovoltaïque. Ces composés sont tels que $Cs_2M^+M^{3+}X_6$, avec $M^{3+} = Bi^{3+}$, Sb^{3+} ; $M^+ = Cu^+$, Ag^+, Au^+ et $X^- = Cl^-$, Br^-, et I^- [142]. Les pérovskites doubles à base d'indium, telles que $Cs_2InSbCl_6$, $Cs_2InBiCl_6$ et $Cs_2InAgCl_6$ semblent les plus intéressantes puisqu'elles possèdent une bande directe comme les pérovskites $APbX_3$ [143].

Des pérovskites doubles hybrides ont également été synthétisées : $(CH_3NH_3)_2InBiBr_6$, $(CH_3NH_3)_2KBiCl_6$, $(CH_3NH_3)_2AgBiBr_6$. La pérovskite $(CH_3NH_3)_2InBiBr_6$ a des propriétés optoélectroniques très similaires à celles de $CH_3NH_3PbI_3$ [144]. Tandis que $(CH_3NH_3)_2KBiCl_6$ a une bande interdite indirecte et possèdent des propriétés électroniques similaires à $MAPbCl_3$ [145]. La pérovskite $(CH_3NH_3)_2AgBiBr_6$ est stable et avec une bande interdite directe de 2,02 eV [146]. Des pérovskites doubles avec plusieurs cations sur le site A, $[Cs, CH_3NH_3, CH(NH_2)_2]_2InBiBr_6$ ont également été étudiées [144]. L'utilisation des cations organiques ($CH_3NH_3^+$) et $CH(NH_2)_2^+$ stabilise la pérovskite $Cs_2InBiBr_6$ qui est instable à cause de l'oxydation de In^+ en In^{3+}. Les performances des pérovskites doubles n'ont pas encore été démontrées dans des cellules photovoltaïques.

1.6 Motivations de la thèse

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre d'une nouvelle thématique de recherches, mise en place au laboratoire du SyMMES au début de la thèse, et portant sur les pérovskites à base d'halogénure de plomb $APbX_3$. Ce projet avait pour premier objectif la mise en place d'un protocole de fabrication de cellules photovoltaïques à base de pérovskites hybrides afin d'établir une référence au laboratoire. Puis l'étude approfondie de la structure des couches minces pérovskites pour comprendre les relations structure-propriétés. Le second objectif était la synthèse et la caractérisation de matériaux pérovskites sans plomb en sélectionnant des cations métalliques alternatifs. En effet, lors du commencement de la thèse seuls les matériaux à base d'halogénure d'étain avaient été étudiés pour fabriquer des cellules pérovskites sans plomb.

Ce premier chapitre a couvert les notions utiles à la compréhension de la thématique et l'état de l'art concernant les matériaux pérovskites halogénées hybrides et inorganiques (couches minces et nanocristaux), leur application dans les cellules photovoltaïques, ainsi que les nouveaux axes de recherches vers des matériaux pérovskites sans plomb. Le second chapitre est dédié à la description des méthodes expérimentales. Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration d'un protocole de référence pour la synthèse de cellules photovoltaïques pérovskites et à l'étude par rayonnement synchrotron de la microstructure des couches minces pérovskites hybrides $CH_3NH_3PbI_3$ et $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$. Le quatrième chapitre traite de la substitution du plomb dans les couches minces et des nanocristaux pérovskites hybrides et inorganiques $APbX_3$ ($A^+ = CH_3NH_3^+$ ou Cs^+ et $X^- = Br^-$ ou I^-) et de l'influence sur leurs propriétés structurales, d'absorption et de photoluminescence. Enfin la conclusion dans le chapitre 5 résume les principaux résultats de la thèse et décrit les futures perspectives.

2 Étude par rayonnement synchrotron de la microstructure des couches minces de pérovskites hybrides

La microstructure des couches minces pérovskites hybrides à base d'iodure de plomb a été étudiée au par rayonnement synchrotron à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) lors de deux expériences (juin 2015 et avril 2017). Les objectifs étaient l'étude de l'origine de l'hystérèse observée dans les cellules pérovskites et l'étude de l'influence du substrat et de l'ajout de chlore sur la microstructure des films pérovskites. Une étude locale par microscopie de diffraction de rayons X a été menée sur des couches minces et des cellules pérovskites en fonctionnement. Préalablement à ces campagnes de mesures, des protocoles de fabrication des films et des cellules pérovskites ont été mis au point puisqu'il s'agissait d'une nouvelle thématique débutée au laboratoire. Deux méthodes différentes, sélectionnées dans la littérature, ont été optimisées pour la fabrication de films pérovskites. Le premier procédé choisi est la déposition en deux étapes, puisque qu'elle permet de contrôler la morphologie de la pérovskite sur des substrats de TiO_2 mésoporeux. Par la suite, on s'est intéressé au dépôt de la pérovskite par cristallisation rapide avec l'ajout d'un anti-solvant. En effet, cette méthode est plus appropriée pour le contrôle de la qualité des films pérovskites déposés sur des substrats de TiO_2 compact. Ces films ont ensuite été intégrés à des dispositifs photovoltaïques avec une architecture mésoporeuse ou planaire et les différentes couches minces constituant les dispositifs ont été optimisées pour obtenir des cellules avec le meilleur rendement de conversion photovoltaïque possible.

Ce chapitre met en avant une étude quantitative avancée de la microstructure de films pérovskites hybrides $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI) et $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (MAPbICl). Grâce à une nouvelle technique synchrotron combinant microscopie et diffraction des rayons X, une comparaison directe de la taille des cristallites et de leur orientation dans les couches minces MAPbI et MAPbICl déposées sur des substrats de TiO_2 avec des cristallinités différentes a été réalisée. Avec cette même technique, des cellules pérovskites ont été étudiées operando et la formation des couches minces pérovskites a été suivie in situ.

2.1 Fabrication des cellules photovoltaïques pérovskites

2.1.1 Procédé de dépôt en deux étapes

Les dix premiers mois du projet de thèse ont été dédiés à l'élaboration de cellules photovoltaïques avec l'absorbeur pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI). Et plus particulière-

ment, à la mise au point d'un protocole pour la fabrication des cellules pérovskites puisque le laboratoire débutait dans ce domaine. Le développement de la procédure a été restreint à la conception de dispositifs, constitués d'un empilement de couches minces, avec une configuration comprenant le semi-conducteur inorganique de type n TiO_2, la pérovskite MAPbI, et le semi-conducteur organique de type p spiro-OMeTAD. Les dispositifs ont été élaborés en premier lieu avec une architecture mésoporeuse et plus précisément avec l'empilement de couches suivant : FTO / TiO_2 compact / TiO_2 mésoporeux / MAPbI / spiro-OMeTAD / Au. En effet, dans la littérature existante au début du projet de thèse, cette configuration était la plus prometteuse pour réaliser des dispositifs avec un rendement de conversion élevé de 15 % et avec une bonne reproductibilité[44]. Dans ce type de cellules, la couche pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ est élaborée par un procédé séquentiel par voie solvants en deux étapes afin de mieux contrôler sa morphologie[44]. Cette méthode consiste d'abord à faire cristalliser le PbI_2 dans les pores et sur la couche de le TiO_2 mésoporeux. Puis avec l'ajout du CH_3NH_3I, le PbI_2 est converti en pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ remplissant ainsi les pores du TiO_2 et formant une couche fine au-dessus du TiO_2 mésoporeux, appelée "capping layer". Ce procédé de fabrication est en revanche très peu employé pour l'élaboration de couches minces $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (MAPbICl).

La mise au point de la procédure de fabrication des cellules pérovskites avec une architecture mésoporeuse a été réalisée en testant, combinant et modifiant différents protocoles déja publiés afin d'obtenir les dispositifs avec les meilleurs rendements de conversion photovoltaïques possibles et avec une reproductibilité satisfaisante. Pour cela, les couches minces qui composent les dispositifs ont été optimisées en variant les paramètres suivants :

- semi-conducteur type n (TiO_2) : traitement de la surface, épaisseur (vitesse de *spin-coating*) ;
- absorbeur pérovskite (MAPbI) : étapes du procédé de fabrication, température et temps de recuit, épaisseur (vitesse de *spin-coating*, concentration des solutions de précurseurs) ;
- semi-conducteur type p (spiro-OMeTAD) : dopage, épaisseur (vitesse de *spin-coating*).

La morphologie et la cristallinité des couches minces ont été examinées individuellement par MEB et DRX (cf. section B.3, § morphologie et structure cristalline) à différentes étapes de la mise au point de la procédure. Au total, 135 dispositifs ont été fabriqués et 345 cellules ont été mesurées (2 à 4 électrodes par dispositif). Le record d'efficacité établi au laboratoire sur une surface de 0,28 cm^2 est de 9,0 % (10,8 % sur 0,08 cm^2) avec l'architecture mésoporeuse (Figure 2.1a). Une vue en coupe d'un dispositif correspondant est présentée sur la Figure 2.1b. Brièvement, le protocole mis au point consiste en la déposition d'un film pérovskite sur un substrat de verre, recouvert d'un oxyde semi-conducteur transparent de SnO_2 dopé au fluor (FTO), lui-même recouvert d'une couche compacte de TiO_2 (d'environ 80 nm d'épaisseur) et d'une couche de TiO_2 mésoporeux (d'environ 200 nm d'épaisseur). Dans une boîte sèche (humidité relative comprise entre 30 et 40 %), la pérovskite est formée avec un procédé en deux étapes par *spin-coating*. D'abord le PbI_2 (en solution dans le diméthylformamide) est infiltré dans le TiO_2 mésoporeux et recuit à 70 °C puis le MAI (en solution dans l'isopropanol) est déposé à son tour pour former la pérovskite qui est ensuite recuite à 70 °C, formant ainsi un film (d'environ 100 nm d'épaisseur) sur le TiO_2 mésoporeux. Le dispositif est complété par le dépôt d'un film de spiro-OMeTAD (d'environ 150 nm d'épaisseur) et l'évaporation d'une électrode d'or (de 80 nm d'épaisseur). Plus de détails concernant ce protocole sont donnés dans la section C.1.

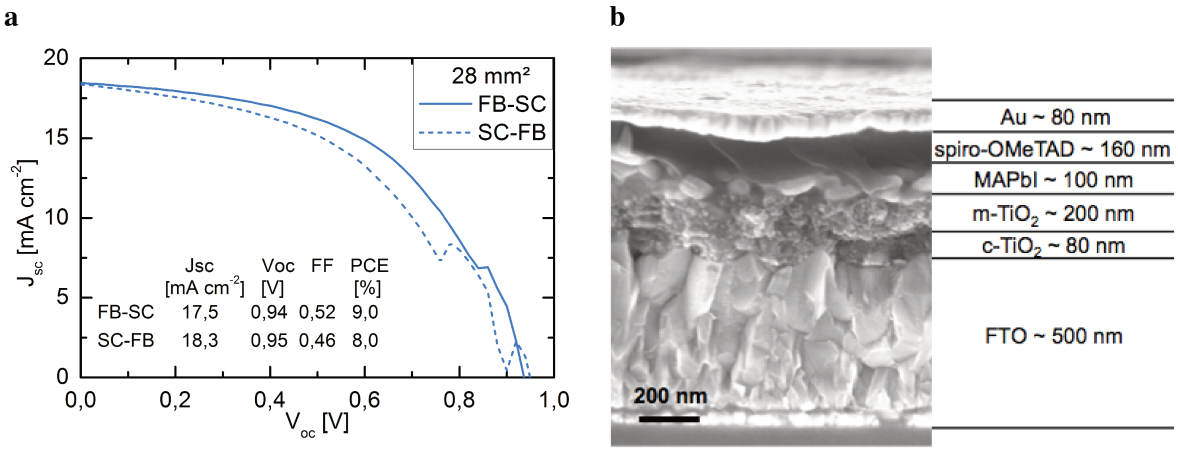

Figure 2.1. **(a)** Courbe J-V et **(b)** vue en coupe (image MEB) de la meilleure cellule avec l'architecture mséoporeuse (FTO / TiO_2 compact / TiO_2 mésoporeux / MAPbI / spiro-OMeTAD / Au). Direction du scan, FB-SC : la tension est appliquée en allant vers les faibles potentiels (*from forward bias to short circuit*) et SC-FB : la tension est appliquée en allant vers les grands potentiels (*from short-circuit to forward bias*.)

En conservant en boîte à gants l'un des meilleurs dispositifs fabriqués, 80 % de l'efficacité mesurée initialement est maintenue après sept semaines (Figure 2.2a). Plus globalement, l'ensemble des cellules MAPbI avec l'architecture mésoporeuse, élaborées avec la même procédure mentionnée ci-dessus, présentent un rendement de conversion de 7,2 $\pm$ 0,9 % (Figure 2.2b).

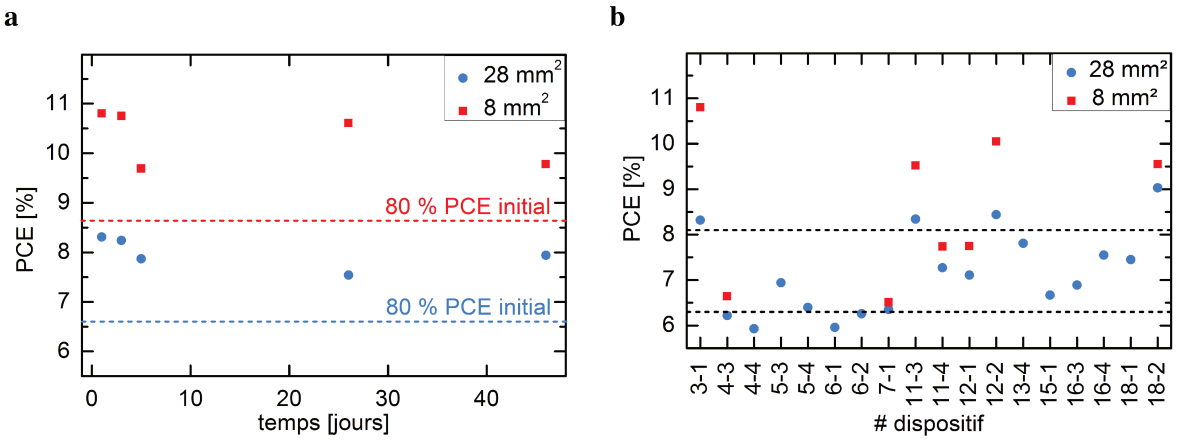

Figure 2.2. **(a)** Évolution dans le temps du rendement de conversion d'une des meilleures cellules avec l'architecture mésoporeuse (FTO / TiO_2 compact / TiO_2 mésoporeux / MAPbI / spiro-OMeTAD Au) conservée en boîte à gants et **(b)** reproductibilité du protocole de fabrication du même type de cellules. Le rendement de conversion mesuré sur 8 mm^2 est représenté seulement dans le cas où il est supérieur à celui sur 28 mm^2.

2.1.2 Méthode de cristallisation rapide

Par la suite, on s'est également intéressé aux cellules pérovskites avec une architecture planaire, c'est-à-dire constitués des couches minces suivantes : FTO / TiO_2 compact / MAPbI ou MAPbICl / spiro-OMeTAD, puisque celles-ci ont égalé les performances des cellules avec l'architecture mésoporeuse[147]. Pour ce type de cellule, c'est la méthode de cristallisation rapide ou ingénierie de solvants qui est la plus utilisée pour contrôler la morphologie de la pérovskite sur le TiO_2 compact. Cette méthode peut être facilement adaptée pour la préparation de la pérovskite mixte $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (MAPbICl). De la même façon que pour les cellules avec l'architecture mésoporeuse, un protocole de fabrication pour les cellules avec architecture planaire a été optimisé en variant les paramètres cités précédemment. Les rendements de conversion mesurés au laboratoire avec l'architecture planaire sur une surface de 0,10 cm^2 se situent entre 7 et 9% avec peu de différence entre MAPbI et MAPbICl (Figures 2.3a et 2.3c).

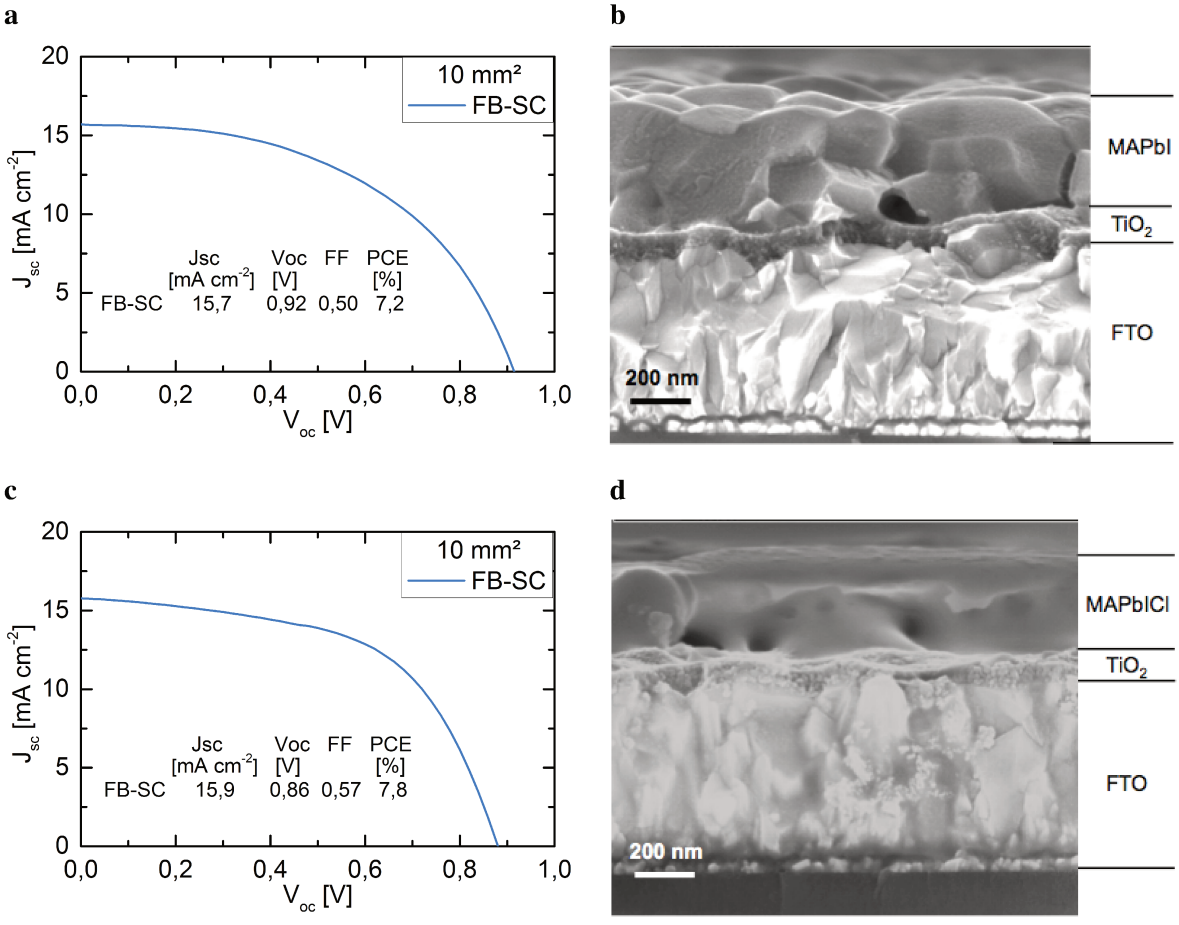

Figure 2.3. Courbes J-V des cellules photovoltaïques avec l'architecture planaire (FTO / TiO_2 compact / pérovskite / spiro-OMeTAD / Au) et vues en coupe (images MEB) correspondantes avec la pérovskite **(a) (b)** MAPbI et **(c) (d)** MAPbICl.

Le protocole mis au point consiste en au dépôt d'un film pérovskite sur un substrat de verre, recouvert d'un d'oxyde semi-conducteur transparent de SnO_2 dopé au fluor (FTO),

lui-même recouvert d'une couche compacte de TiO_2 (d'environ 80 nm d'épaisseur). Dans une boîte sèche,la pérovskite est formée avec le procédé de cristallisation rapide. Cette méthode consiste à déposer un film sur un substrat par *spin-coating* d'une solution de diméthylformamide contenant les précurseurs de la pérovskite (PbI_2 et MAI pour MAPbI, et $PbCl_2$ et MAI pour MAPbICl) puis d'exposer après quelques secondes ce film à un second solvant, le chlorobenzène, pour induire la cristallisation en moins d'une minute de la couche mince de pérovskite (d'environ 400 nm d'épaisseur). Le film est recuit à 100 °C pour évaporer les résidus de solvants et améliorer la cristallinité. Le dispositif est complété par le dépôt d'un film de spiro-OMeTAD (d'environ 150 nm d'épaisseur) et l'évaporation d'une électrode d'or (de 80 nm d'épaisseur). Le protocole de la fabrication des cellules pérovskites avec l'architecture mésoporeuse est davantage détaillé dans la section C.1.

Les performances des cellules pérovskites fabriquées avec l'architecture mésoporeuse ou planaire sont plus faibles que celles rapportées pour des dispositifs similaires[44,56]. Cela s'explique en parti, par le facteur de forme (FF) dont la valeur d'environ 0,5 est plus base par rapport à la littérature (0,7-0,8), témoignant de problèmes au niveau de l'interface (recombinaison, résistance) notamment entre la pérovskite et le spiro-OMeTAD et le spiro-OMeTAD et l'électrode d'or.

2.2 Fabrication et caractérisation préliminaire des couches minces pérovskites hybrides pour l'expérience synchrotron

Les couches minces pérovskites MAPbI et MAPbCl ont été déposées sur des films compacts de TiO_2 dans les mêmes conditions que pour la fabrication des cellules solaires. Ainsi c'est la méthode de cristallisation rapide qui a été choisie pour fabriquer les couches minces pérovskites sur le TiO_2 compact dans le but d'obtenir de plus grands grains cristallins de pérovskite et de s'affranchir de l'étape supplémentaire de la préparation du TiO_2 mésoporeux.

Pour préparer l'étude au synchrotron, les couches minces $CH_3NH_3PbI_3Cl$ (MAPbI) et $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (MAPbICl) ont été caractérisées au laboratoire par MEB et DRX. La détermination de la quantité de Cl^- par EDX dans les films $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (MAPbICl) indique une proportion égale à x = 0,06-0,07 alors qu'initialement dans les précurseurs utilisés pour la synthèse x = 0,66. La faible incorporation de Cl^- dans la structure finale est en accord avec les résultats de la littérature[148–152]. Les films pérovskites ont une épaisseur uniforme d'environ 400 nm (Figures 2.3b et 2.3d). Les images MEB (Figure 2.4) de la surface des échantillons révèlent que la taille des grains est significativement accrue pour les films MAPbICl (quelques micromètres) en comparaison avec MAPbI (quelques dizaines - centaines de nanomètres).

Les diffractogrammes de la poudre de pérovskite MAPbI et des couches minces MAPbI et MAPbICl déposées sur un substrat de FTO / TiO_2 compact sont présentés sur la Figure 2.5. L'affinement de Lebail du diffractogramme obtenu à partir de la poudre de MAPbI confirme une structure tétragonale I4/mcm, reportée pour être stable dans la gamme de température

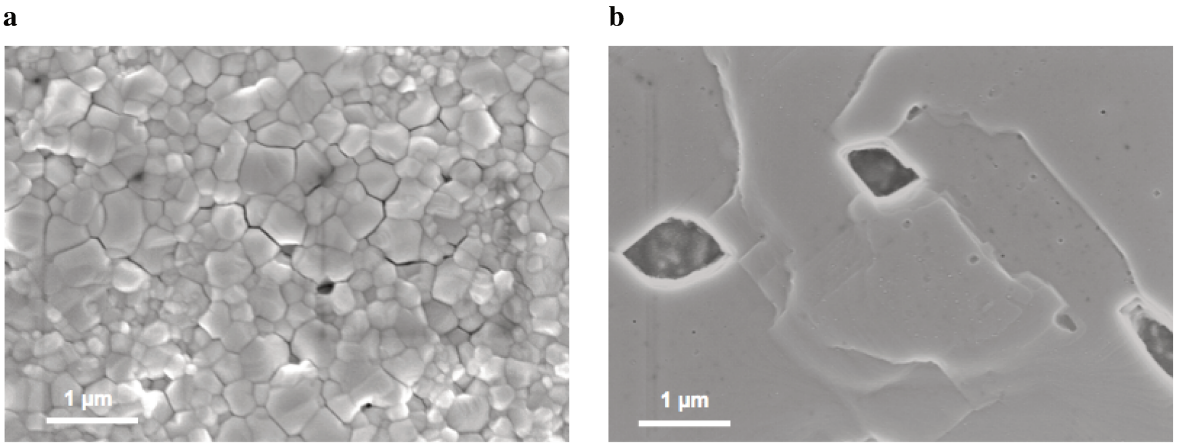

Figure 2.4. Images MEB des films vue de dessus de **(a)** MAPbI et **(b)** MAPbICl déposés sur des substrats FTO / TiO_2 compact.

162-327 K[19]. Un affinement de Rietveld a été également réalisé avec un bon accord, cependant des différences entre le diffractogramme simulé et expérimental sont observées, probablement dues à la présence de désordre dans la structure (Figure 2.5a). Les valeurs des paramètres de maille affinés sont a = 8,871(5) Å et c = 12,656(5) Å. Le diffractogramme de la couche mince de MAPbI sur le TiO_2 compact a été analysé de façon similaire, donnant les paramètres de maille suivant : a = 8,885(5) Å et c = 12,67(1) Å. Au contraire de ce qui a été observé dans le cas de la poudre, l'affinement de Rietveld révèle la présence d'une orientation préférentielle des cristallites dans la direction [110]. Cet aspect est très amplifié dans le cas des couches minces de MAPbICl qui possèdent également la même structure cristalline tétragonale avec a = 8,868(5) Å et c = 12,62(3) Å. Les inserts dans la Figure 2.5 montrent les pics de diffraction (004) et (220) de la structure tétragonale de la pérovskite pour les trois échantillons, ce qui illustre clairement l'orientation préférentielle des couches minces MAPbICl.

En accord avec les précédents travaux publiés dans la littérature[51–54,153–155], les couches minces MAPbICl sont constituées de grains de plus grande taille qu'avec MAPbI et dont les cristallites ont une orientation préférentielle [110]. Ces caractérisations préliminaires ont confirmé la structure cristalline et la microstructure des couches minces MAPbI et MAPbICl qui ont fait l'objet d'une étude plus approfondie avec la technique de microscopie de diffraction des rayons X au synchrotron.

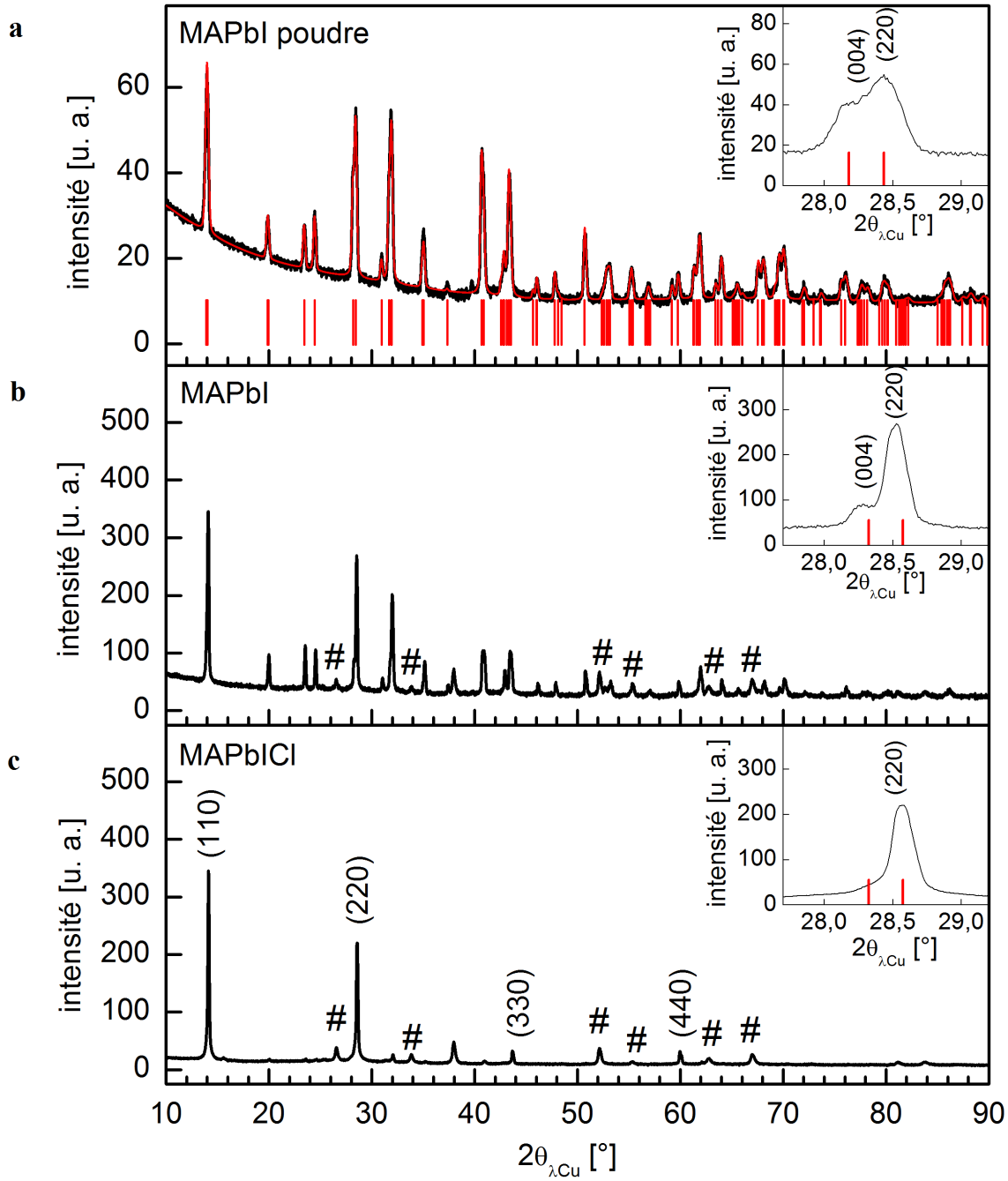

Figure 2.5. Diffractogrammes de la poudre MAPbI **(a)** et des couches minces MAPbI **(b)** et MAPbICl **(c)** déposées sur un substrat FTO / TiO_2 compact. **(a)** L'affinement de Lebail du diffractogramme de la poudre MAPbI confirme la présence d'une phase unique avec une structure tétragonale à température ambiante. **(b) et (c)** Les pics de diffraction associés au FTO (substrat) sont repérés par #. En inserts, agrandissement sur les pics de Bragg (004) et (220) de la pérovskite montrant l'orientation préférentielle dans les échantillons par diminution du rapport d'intensité entre (004) et (220).

2.3 Étude synchrotron des couches minces de pérovskites hybrides

La caractérisation plus avancée de l'orientation préférentielle des cristallites dans les couches minces MAPbI et MAPbICl a été menée au synchrotron à l'aide d'une technique récente et unique associant microscopie et diffraction des rayons X (ligne de lumière ID01, ESRF)[156]. Au lieu de capturer les rayons X diffractés par l'échantillon avec un détecteur pour mesurer leur intensité (et obtenir les pics de diffraction dans le réseau réciproque), cette technique utilise des lentilles pour imager le faisceau diffracté et ainsi localiser sur l'échantillon les grains à l'origine de l'intensité diffractée (réseau direct). La description technique du système est donnée dans la Annexe (B.3 § Microscopie couplée à la diffraction des rayons X). Par exemple, lorsque les lentilles sont alignées sur le pic de diffraction (110) de MAPbI, une image de l'échantillon est obtenue où seulement les cristallites pour lesquels les plans (110) sont en position de Bragg sont visibles. Cette technique est généralement employée pour caractériser localement la qualité cristalline dans des monocristaux. Dans cette étude, elle est utilisée pour la première fois pour étudier des couches minces polycristallines afin d'explorer l'orientation préférentielle et la taille des cristallites avec une résolution d'environ 200 nm.

Un aspect essentiel pour la mise en œuvre de la mesure est la stabilité de la pérovskite sous le faisceau très intense de rayons X. Cela s'est manifesté par la disparition progressive du signal à la position du pic de diffraction de la pérovskite. De plus, après l'expérience l'échantillon pérovskite est totalement dégradé après avoir été exposé une centaine de secondes au faisceau de rayons X. Afin de suivre dans le temps l'évolution d'un même point sur l'échantillon sans trop altérer le matériau pérovskite, le temps de capture des images a été limitée à 1 s. Les échantillons qui ont été étudiés lors d'une première session de mesures, ont été synthétisés au laboratoire puis conservés en boîte à gants jusqu'aux expériences au synchrotron. Les données issues de ces mesures ont été traitées par Jan HILHORST, qui était le contact local pour ces expériences.

Études des couches minces sur le TiO_2 compact

La Figure 2.6a est une image caractéristique de l'échantillon MAPbI au pic de diffraction (220) à 11,34 ° (2θ) pour une énergie des rayons X égale à 20 keV. Pour améliorer la lisibilité, l'arrière plan de l'image a été soustrait, et le bruit a été réduit en utilisant un flou gaussien. Sur la Figure 2.6a, quelques points intenses sont discernés parmi une multitude de petites tâches avec une intensité juste au dessus du bruit de fond. Tout ce signal est représentatif des grains de la pérovskite contribuant au signal de diffraction du pic (220). Les quelques points avec une intensité élevée, sont bien alignés et sont des grains diffractant fortement. Le signal de basse intensité entourant ces points est attribué à des petits grains dont les dimensions sont inférieures à la résolution et qui sont présents dans toute la couche mince de pérovskite, donnant une intensité tout juste suffisante pour être observée. La Figure 2.6b est l'image de l'échantillon de la couche mince de MAPbICl avec le même grossissement et temps d'exposition, au même pic de diffraction (220) que MAPbI. Cette image est significativement différente de la précédente (Figure 2.6a) en plusieurs points. Tout d'abord, l'échelle d'intensité est supérieure d'un facteur 18, allant jusqu'à 1000 coups par seconde pour le grain le plus lumineux, contre seulement 56 coups par seconde pour l'échantillon de MAPbI. Deuxièmement, davantage de points bien définis peuvent être distingués, ce qui

indique une croissance générale des cristallites, et ainsi une intensité plus élevée par grain. Un autre effet contribuant au nombre de grains visibles avec une intensité élevée est l'orientation préférentielle des cristallites avec leurs plans (110) parallèles au substrat. Il en résulte un accroissement de l'intensité diffractée dans la direction [220] dans la configuration θ-2θ. La troisième différence entre MAPbI et MAPbICl est la réduction du nombre de petits grains contribuant à une faible intensité sur toute l'image, ce qui est une indication supplémentaire de la croissance des grains dont la taille est inférieure à la résolution, pour former des grains plus gros. Ainsi la disparition des grains très petits et l'intensité provenant de chaque grain individuel qui est supérieure à l'intensité du grain le plus intense pour MAPbI, constituent une preuve solide de l'effet de l'addition de Cl^- sur la croissance des grains de la pérovskite.

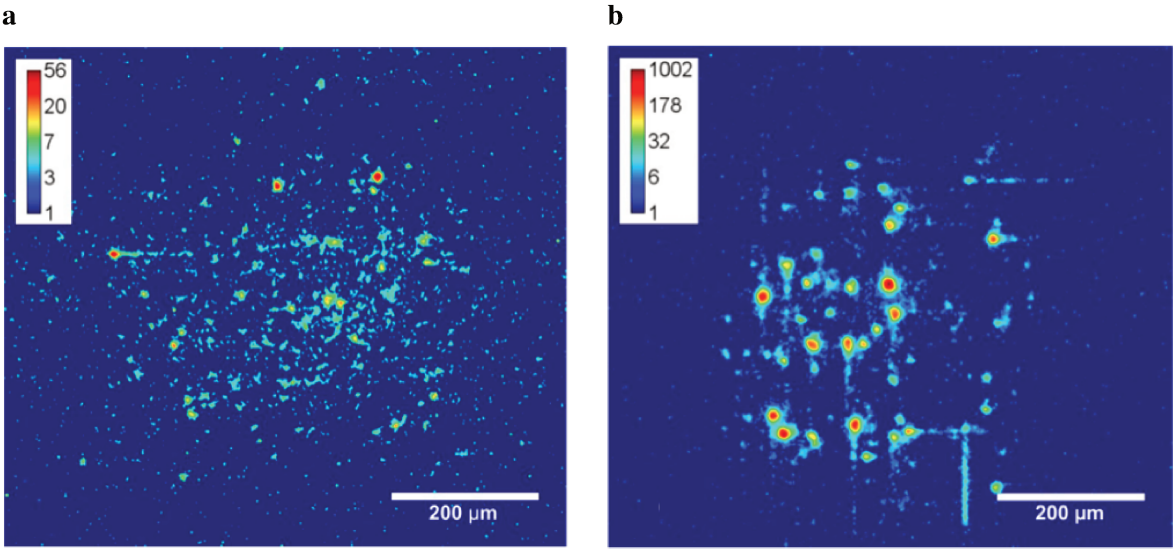

Figure 2.6. Images au pic de Bragg (220) de **(a)** MAPbI **(b)** MAPbICl (échelle logarithmique et fausses couleurs) obtenues avec la technique de microscopie en diffraction des rayons X au synchrotron.

Il est cependant plus délicat de déterminer si en plus de la croissance des grains, le Cl^- induit aussi une augmentation de l'orientation préférentielle, puisque l'augmentation du nombre de cristallites dont la famille de plans inter-réticulaires (110) diffractent fortement peut en principe être totalement expliquée par l'augmentation de la taille des cristallites. Pour identifier une quelconque orientation dans les échantillons, la surface occupée par les grains diffractant a été déterminée sur une zone au centre de plusieurs images pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.1. La surface recouverte par les grains diffractant est environ 2 fois plus importante sur l'échantillon de MAPbICl en comparaison à MAPbI et l'intensité intégrée environ 4 fois plus élevée. Par conséquent, bien que l'augmentation de l'intensité puisse être en partie attribuée à la croissance des grains, la plus grande surface occupée par les grains contribuant au pic de diffraction (220) est entièrement attribuée à l'augmentation de l'orientation préférentielle, en accord avec les observations faites en diffraction des rayons X au laboratoire. Bien que les grains de MAPbICl aient un plus grand degré d'alignement que ceux de MAPbI, une majeure partie des images de diffraction

restent noire. L'absence d'intensité correspond à des grains pour lesquels les plans (110) ne sont pas en condition de Bragg.

Tableau 2.1. Caractéristiques des échantillons extraites des images de diffraction. L'analyse de la taille des grains est effectuée avec le logiciel ImageJ[157] en traçant des lignes verticales sur 50 grains différents. La largeur à mi-hauteur de la courbe résultante détermine la taille des grains.

Échantillons	Intensité maximale par image (comptes par seconde du pixel le plus lumineux)	Intensité intégrée (coups par seconde par image)	Couverture de surface	Taille des grains
MAPbI (FTO / TiO_2 compact)	56	$1{,}8 \times 10^5$	2,4 %	< 500 nm
MAPbICl (FTO / TiO_2 compact)	1002	$7{,}0 \times 10^5$	5,5 %	< 500 nm
MAPbICl (TiO_2(001))	6026	$1{,}0 \times 10^7$	80 %	2,5 μm

Pour conclure, les deux techniques de diffraction des rayons X (laboratoire et synchrotron) mettent en avant une orientation préférentielle de la couche mince de pérovskite. De plus, la microscopie indique une croissance des grains en présence de Cl^-, ce qui conduit à des grains diffractant avec une plus grande intensité.

Études des couches minces sur le TiO_2 monocristallin (001)

Afin d'explorer davantage l'influence du Cl^- sur l'orientation des grains de la pérovskite, des expériences ont été réalisées sur des couches minces de pérovskite déposées sur des substrats de TiO_2 monocristallins (001). Notre hypothèse était que la qualité cristalline du substrat et/ou que sa plus faible rugosité par rapport au TiO_2 compact puisse influencer l'orientation préférentielle du film de pérovskite. Pour cette étude, des substrats de TiO_2 monocristallin de type rutile ont été sélectionnés, et non de type anatase comme les substrats de TiO_2 compact employés précédemment. Ce choix a été motivé d'une part pour des raisons de coût élevé des substrats monocristallins de TiO_2 anatase et d'autre part par des résultats présentés dans la littérature montrant que l'utilisation de couche de TiO_2 rutile dans des cellules pérovskites permet d'obtenir des cellules de même performance que celles employant du TiO_2 anatase[158,159]. Par ailleurs, la nature du polymorphe de TiO_2 n'a à priori pas d'influence sur l'état de surface (terminaison chimique, rugosité) du substrat.

La Figure 2.7 représente les diffractogrammes des couches minces MAPbI et MAPbICl déposées sur des substrats de TiO_2 monocristallin (001). Un affinement Rietveld du diffractogramme de MAPbI a été réalisé, donnant comme paramètres de maille a = 8,873(5) Å et c = 12,65(1) Å et un degré d'orientation préférentielle similaire à celui observé avec les couches minces MAPbI déposées sur le TiO_2 compact. Par contre l'influence du substrat monocristallin est frappante avec le film de MAPbICl, qui apparaît comme étant complètement texturé

[110] : seuls les pics de Bragg du type (hh0) sont visibles sur le diffractogramme θ-2θ. Pour caractériser la mosaïcité associée à cette texture, les *rocking curves* pour les pics de diffraction (110), (220), (330) et (440) ont été mesurées. La Figure 2.8 montre les *rocking curves* correspondant aux pics de diffraction (330) pour les films MAPbI et MAPbICl déposés sur des substrats de TiO_2 monocristallins (001). Comme attendu pour un film avec une faible orientation préférentielle, la *rocking curve* de MAPbI ne présente pratiquement aucune dépendance en fonction de l'angle d'incidence ω, alors qu'un pic bien défini est présent dans le cas de MAPbICl. L'affinement des pics de la *rocking curves* (seulement 2 sont présentées sur la Figure 2.8) a été réalisé en considérant une fonction de type Pearson VII, puisque la fonction pseudo-Voigt ne permettait pas de rendre compte de la pente assez étroite proche du maximum du pic. Les valeurs de la largeur à mi-hauteur résultant de l'affinement sont indépendantes de l'angle de diffraction d'incidence ω et sont égales à 2,00(5) °. L'élargissement d'une *rocking curve* peut être engendré par la mosaïcité et/ou la réduction de la taille latérale des cristallites (dimensions dans le plan de la couche mince). Une largeur à mi-hauteur indépendante de θ, traduit que l'élargissement dû à la taille latérale des cristallites est négligeable par rapport à la mosaïcité, estimée ici à 2 ° par détermination de la largeur à mi-hauteur de la rocking curve alors que la taille latérale des cristallites est supérieure à 150 nm. Avec des cristallites ayant une taille latérale plus petite, un paramètre supplémentaire entrerait en jeu dans l'élargissement des pics des *rocking curves*, provoquant une dépendance en θ de la largeur à mi-hauteur.

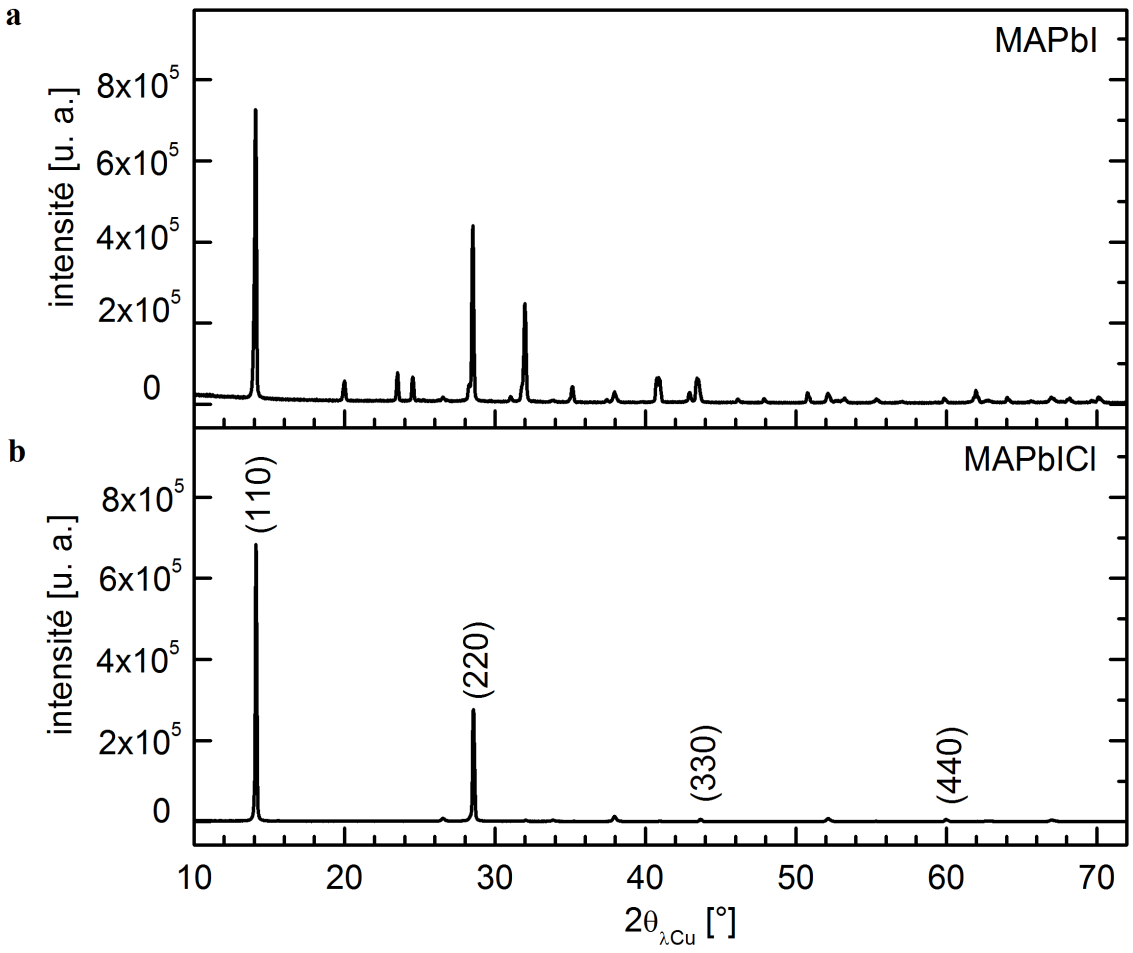

Figure 2.7. Diffractogrammes des couches minces MAPbI et MAPbICl déposées sur le TiO_2 monocristallin (001).

Le fort degré d'alignement de MAPbICl sur TiO_2 monocristallin (001) est donc déjà apparent dans les données obtenues en laboratoire. Des mesures complémentaires au synchrotron par microscopie combinée à la diffraction des rayons X ont été réalisées pour explorer plus quantativement l'influence de l'introduction du Cl^- sur la taille des grains de la pérovskite. L'image de diffraction sur la Figure 2.9 est représentative d'une couche mince de MAPbICl déposée sur un substrat de TiO_2 monocristallin (001). Elle a été réalisée avec les mêmes grossissement et temps d'exposition que pour les images de la Figure 2.6. La différence est très nette. La Figure 2.6b montrent plusieurs grains distincts répartis de façon homogène sur tout l'échantillon et des zones sans aucun signal du tout, indiquant des grains mal alignés. Alors que sur la Figure 2.9, l'intensité est encore plus élevée que sur la Figure 2.6b, mais plus significativement le recouvrement de la surface avec des grains alignés a clairement augmenté. En utilisant les mêmes critères que précédemment, les grains alignés recouvrent 80 % de la surface de l'échantillon (Tableau 2.1), bien que d'après l'image le recouvrement ne soit pas homogène.

La taille moyenne des grains est supérieure à la résolution du microscope, permettant une estimation approximative de sa valeur. D'après les mesures le long d'une ligne verticale sur l'image, elle est estimée à 2,5 μm, en accord avec les observations au MEB (Figure 2.4). Des

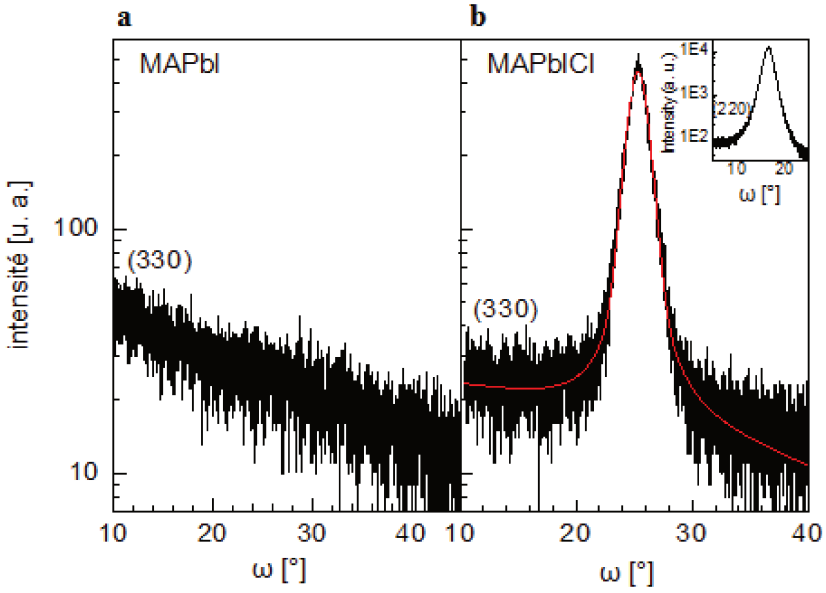

Figure 2.8. *Rocking curves* (scan d'angle incident ω) mesurées au pic de diffraction (330) pour les couches minces **(a)** MAPbI et **(b)** MAPbICl déposées sur le TiO_2 monocristallin (001). **(b)** Affinement avec une fonction de type Pearson VII. L'insert montre la *rocking curve* pour le pic de diffraction (200) de MAPbICl.

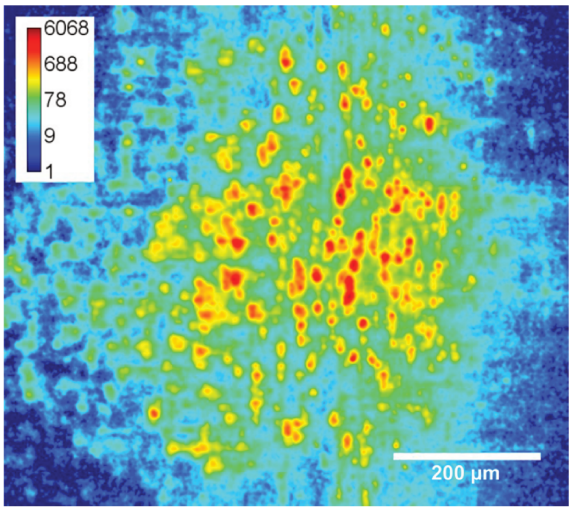

Figure 2.9. Image obtenue au pic de diffraction (220) de MAPbICl déposé sur un substrat TiO_2 monocristallin (001) (échelle logarithmique et fausses couleurs), obtenue avec la technique de microscopie en diffraction des rayons X au synchrotron.

mesures le long de la direction perpendiculaire n'ont pas pu être réalisée de manière fiable à cause de la compression par 10 de l'image dans cette direction lorsque l'échantillon est imagé sous un angle de 5,67 °, correspondant à θ_B (220).

En résumé, cette étude des couches minces pérovskites au synchrotron donne une analyse quantitative de l'orientation cristalline préférentielle de MAPbICl sur différents substrats de TiO_2. Mosconi et coll.[160] ont prédit une orientation préférentielle (110) pour MAPbI et MAPbICl grâce à une meilleure correspondance structurale entre la pérovskite et le substrat de TiO_2 à l'origine de l'inclinaison des octaèdres PbI_6 autour de [001]. Alors que nos résultats sont en accord avec ces simulations pour MAPbICl, seulement une faible orientation préférentielle a été détectée dans le cas de MAPbI quel que soit le substrat exploré. Le traitement de la surface de TiO_2 avec le $TiCl_4$, largement utilisé dans les cellules solaires à colorant, n'a pas conduit à l'orientation de la couche mince de MAPbI. Dans le cas de MAPbICl, le degré d'alignement de la couche mince pérovskite dépend fortement de la qualité cristalline du substrat. L'alignement augmente lorsqu'on passe d'un substrat constitué d'une couche mésoporeuse de TiO_2 à une couche compacte de TiO_2, et encore davantage lorsqu'on utilise un substrat de TiO_2 monocristallin. Une telle dépendance pour MAPbICl combinée à la faible d'orientation préférentielle pour MAPbI conforte pleinement l'hypothèse du rôle des ions Cl^- à l'interface qui serait d'accroître l'énergie de liaison entre la surface de la pérovskite (110) et la surface de TiO_2[160].

2.4 Études synchrotron operando et in situ

Étude operando de cellules pérovskites hybrides

Lors de cette première campagne de mesures, les couches minces MAPbICl ont aussi été étudiées dans des cellules photovoltaïques en fonctionnement pour explorer le phénomène d'hystérèse[161]. En effet, la densité de courant, et par extension l'efficacité des cellules pérovskites sont dépendantes des conditions de mesures et notamment de la direction et de la vitesse du balayage en tension. Ceci se manifeste sous la forme d'hystérèse dans les courbes J-V. L'amplitude de l'hystérèse serait fortement influencée par la polarisabilité de la pérovskite et la taille des grains. Selon l'hypothèse de Bisquert et coll., l'alignement des domaines dipolaires dans les grains avec le champ électrique extérieur induirait une relaxation de la structure de la pérovskite (dynamique lente de l'ordre de la seconde) et modifierait ainsi la dynamique des porteurs de charges[162]. Le substrat sur lequel est déposé la couche mince de la pérovskite induit une distorsion du réseau cristallin qui contribue aux propriétés dipolaires de la structure. L'effet d'hystérèse est plus marqué pour les cellules avec l'architecture planaire qu'avec l'architecture mésoporeuse comme illustré sur la Figure 2.10. Dans la section précédente, nous avons mis en évidence que la nature cristalline du substrat influençait la cristallinité de la pérovskite MAPbICl. Ainsi en examinant la couche mince pérovskite dans une cellule solaire en appliquant un champ électrique avec la technique synchrotron employée précédemment, on s'attend à observer la polarisation des grains suivant le type de substrat utilisé, et relier cette observation au phénomène d'hystérèse se produisant dans les cellules solaires.

Pour réaliser ces expériences, une cellule solaire FTO / TiO_2 compact / MAPbICl / spiro-OMeTAD / Au a été connectée, au moyen de soudures indium réalisées sur les contacts de FTO et d'or de la cellule et des pinces crocodiles, à un électromètre digital Keithley 2400. En même temps qu'un potentiel variable est appliqué à la cellule, un grain de la couche mince

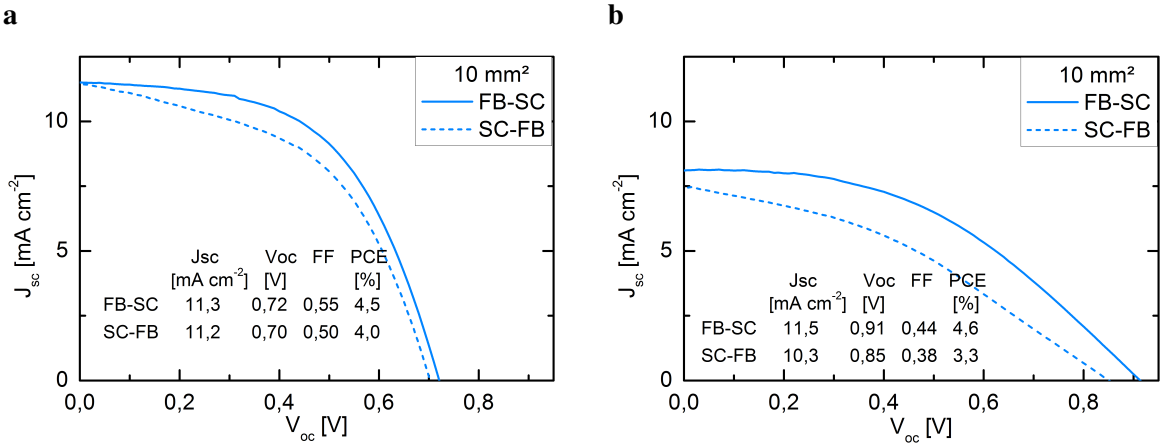

Figure 2.10. Courbes J-V **(a)** d'une cellule avec une architecture mésoporeuse (FTO / TiO_2 compact / TiO_2 mésoporeux / MAPbICl / spiro-OMeTAD / Au) et **(b)** d'une cellule avec l'architecture planaire (FTO / TiO_2 compact / MAPbICl / spiro-OMeTAD / Au) illustrant le phénomène d'hystérèse. Direction du scan, FB-SC : la tension est appliquée en allant vers les faibles potentiels (*from forward bias to short circuit*) et SC-FB : la tension est appliquée en allant vers les potentiels élevés (*from short-circuit to forward bias*).

de pérovskite MAPbICl est imagé par microscopie de diffraction des rayons X. Un balayage en potentiel allant de 1 V à -1 V (et inversement) avec un pas de 20 mV a été appliqué aux cellules, comme lors de la mesure de l'efficacité de celles-ci. Les mesures des cellules pérovskites ont été réalisées à température et éclairage ambiant avec la couche mince de MAPbICl puisque l'orientation préférentielle augmente l'intensité des rayons X diffractés, ce qui rend l'observation plus facile.

L'évolution de l'intensité en fonction du potentiel a été analysée pour des grains uniques sélectionnés à partir des images de microscopie. Dans un premier temps des grains appartenant au dispositif mais situés à environ 1 cm d'une électrode ont été analysés. Dans cette zone le potentiel appliqué ne devrait pas avoir d'influence. Mais ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement. La variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est représentée sur la Figure 2.11 pour deux de ces grains. Dans un second temps quatre grains appartenant à la zone active de la cellule photovoltaïque, c'est-à-dire situés sous une électrode d'Au du dispositif ont également été analysés (Figure 2.12). La progression de l'intensité diffractée varie d'un grain à l'autre sauf pour les deux présentés sur les Figures 2.12a et 2.12b où l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est similaire. Parmi les 12 grains analysés dans cette région, cette tendance n'est observée que pour ces deux uniques grains et n'est donc pas représentative de l'échantillon. Tous les autres grains présentent des variations plus proches de celles représentées sur les Figures 2.12c et 2.12d. Le comportement des grains de la cellule paraît indiscernable de celui des grains situés à l'extérieur de la zone active bien que l'intensité moyenne semble passer par un maximum à -1 V. L'allure des scans en tension et la position du maximum varie trop pour pouvoir corréler ces observations à la valeur et à la direction des potentiels appliqués. Une analyse identique réalisée sur des cellules pérovskites avec l'architecture mésoporeuse a conduit aux mêmes observations (graphiques non présen-

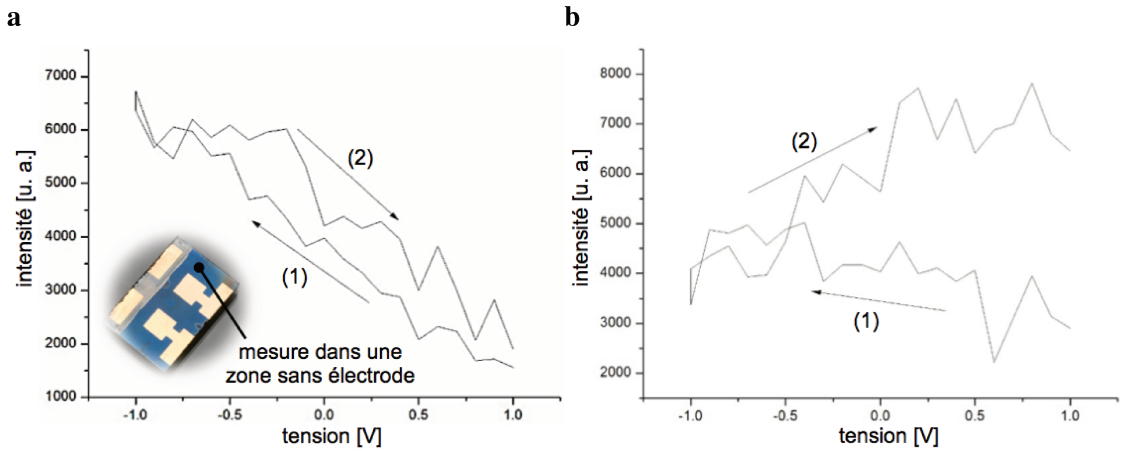

Figure 2.11. Intensité de deux grains uniques diffractant en fonction du potentiel appliqué : (1) en allant vers les faibles potentiels puis (2) en allant vers les potentiels élevés. Les grains étudiés sont situés dans une zone du dispositif photovoltaïque à environ 1 cm de l'électrode.

tés ici). On remarque que l'intensité est généralement plus élevée lors du balayage allant de 1 V à -1 V que dans le sens inverse. Une explication possible de ce comportement est le déplacement du pic de Bragg avec le temps (Figure 2.13) qui est le résultat de la dégradation de la pérovskite (l'évaporation de MA^+ résulterait en une contraction du réseau cristallin). Si un réalignement des fentes et des lentilles avec le pic de diffraction était réalisé, l'intensité enregistrée serait similaire à celle mesurée avant le déplacement du pic.

Ces premiers résultats montrent qu'il est difficile de décorréler la dégradation de la pérovskite sous le faisceau de rayons X et l'éventuel changement de structure dû à l'application du potentiel.

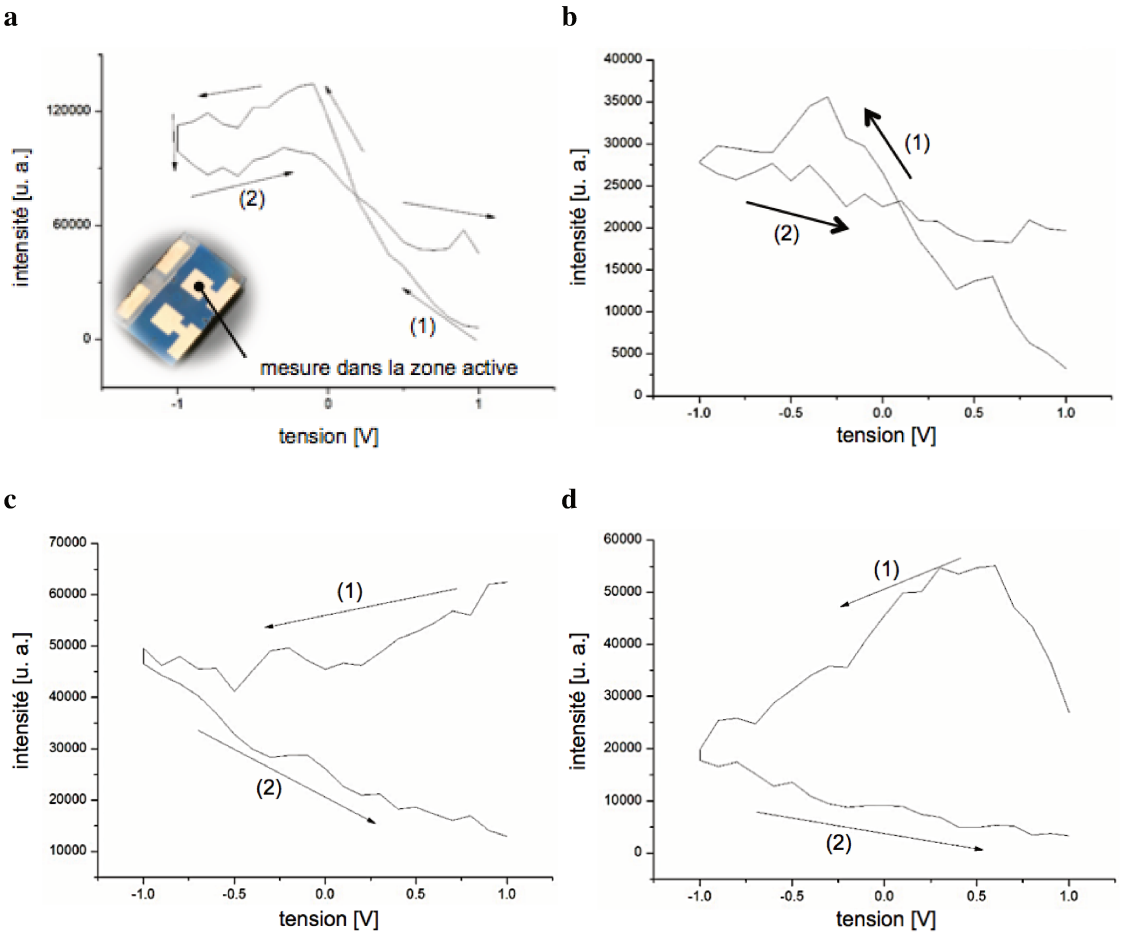

Figure 2.12. Intensité de grains uniques diffractant en fonction du potentiel appliqué : (1) en allant vers les faibles potentiels puis (2) en allant vers les potentiels élevés. Les grains étudiés sont situés dans la zone active de la même cellule photovoltaïque.

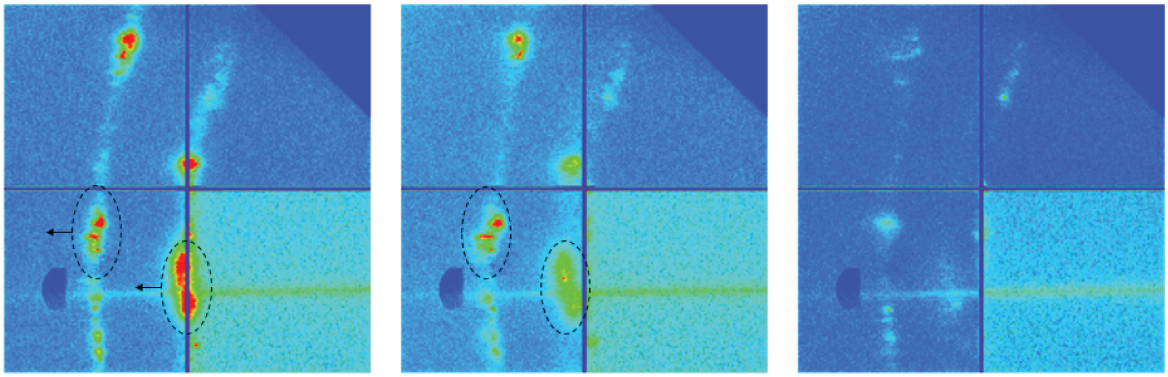

Figure 2.13. Déplacement d'un pic de diffraction de la pérovskite en fonction du temps (de gauche à droite : 0, 100 et 300s).

Étude in situ de la formation des couches minces pérovskites hybrides

Une seconde campagne de mesures a pu être menée plus récemment en avril 2017 avec cette même technique. La résolution a été améliorée suite aux premières mesures et était

de 100 nm pour cette expérience. Celle-ci a été dédiée à l'étude in situ de la formation des couches minces pérovskites hybrides. Ces expériences ont été réalisées avec des films MAPbICl déposés sur des substrats de TiO_2 monocristallins (001) puisque l'orientation préférentielle de ces films et la taille des grains les constituant étant supérieure à la résolution de la technique facilitent grandement les observations.

Pour aborder cette nouvelle expérience au synchrotron, deux méthodes de fabrication des couches minces MAPbICl ont été considérées. La première est celle utilisée précédemment, c'est-à-dire la déposition par cristallisation rapide, dont la cinétique de cristallisation est inférieure à une minute. Étant donné que la vitesse de cristallisation est critique pour suivre la formation in situ de couches minces, une seconde méthode dont la cinétique de cristallisation est ralentie par la formation d'une phase intermédiaire [163] a été sélectionnée. Ce protocole de fabrication développé par Ahn et coll. pour la synthèse de couches minces MAPbI consiste à former la pérovskite en passant par un composé intermédiaire MAI·PbI_2·DMSO. Pour cela une solution équimolaire de MAI, PbI_2 et diméthylsulfoxide (DMSO) dans du diméthylformamide (DMF) est déposée par *spin-coating*, puis le film formé est exposé quelques secondes après à un second solvant, le diéthyl éther, et enfin il est recuit à 65 °C pour évaporer les solvants. L'interaction entre la base de Lewis DMSO et/ou I^- avec l'acide de Lewis PbI_2 permet de former le composé intermédiaire MAI·PbI_2·DMSO qui se transforme en MAPbI [163] en chauffant à 80 °. Cette méthode a été modifiée pour l'adapter à la fabrication de couches minces MAPbICl. L'addition de chlore sous la forme de $PbCl_2$ ou de MACl a été testée pour obtenir des couches minces MAPbICl. Pour cela, les précurseurs MAI et PbI_2 dans le protocole de référence ont été partiellement ou totalement remplacés par leurs homologues chlorés : soit par MACl en remplacement de MAI, soit par $PbCl_2$ en remplacement du PbI_2. En amont de l'expérience au synchrotron, la fabrication et la caractérisation des couches minces MAPbICl sur des substrats de TiO_2 compacts avec la méthode de Ahn et coll., ont été réalisées avec l'aide d'Asma MEDJAHED dans le cadre de son stage de deuxième année de Master.

L'influence de la nature du précurseur de chlore et le ratio Cl^- : I^- sur la morphologie des couches minces MAPbICl ont été étudiés (Figure 2.14). Les couches minces fabriquées en remplaçant 25% du MAI par MACl ou 25 % du PbI_2 par $PbCl_2$ sont formées de grains dont la taille est similaire et qui varie entre 80 et 380 nm avec une moyenne autour de 195 nm (Figures 2.14 a et d). La nature du précurseur de chlore n'a donc pas d'influence sur la taille des grains. En revanche la quantité de MAI substituée par le MACl a un impact sur la morphologie des couches minces. Lorsque l'on introduit 50% de MACl, la taille des grains reste identique à celle observée pour les couches minces préparées avec 25 % de MACl. Lorsque le MAI est totalement substitué par le MACl, des grains de forme cubique, en contraste avec ce qui a été observé précédemment, sont obtenus. Cela suggère l'existence d'une phase différente, ce qui est confirmé par diffraction des rayons X. On remarque également la présence de grains en forme d'aiguille pour les échantillons avec 25 % de $PbCl_2$ et 25 % et 50 % de MACl (Figures 2.14 a, b et d) indiquant également la présence d'une phase supplémentaire caractéristique du PbI_2 non transformé. La taille des grains des couches minces MAPbICl préparées avec la méthode d'Ahn est donc clairement inférieure aux grains de taille micrométrique obtenus avec la déposition par cristallisation rapide (Figure 2.4).

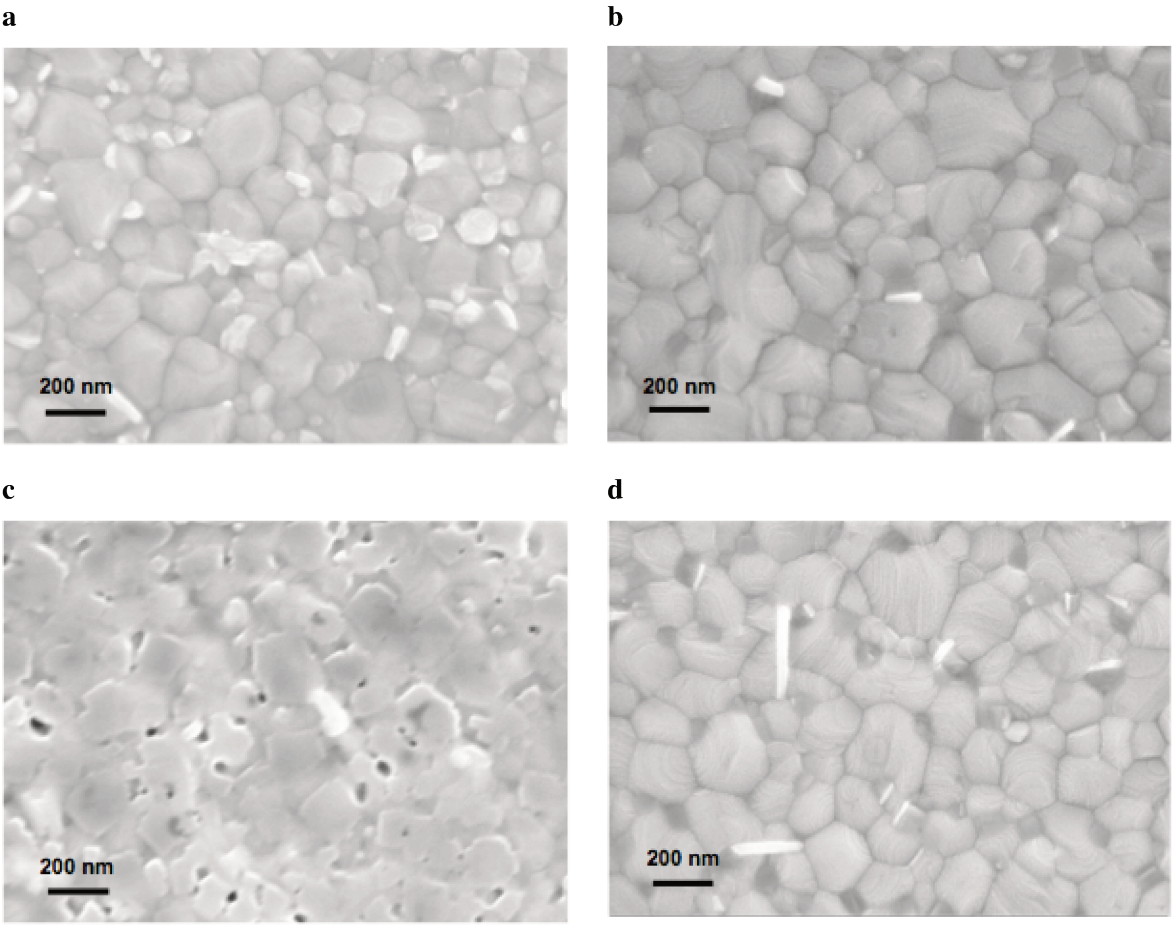

Figure 2.14. Images MEB des couches minces MAPbICl fabriquées sur des substrats de FTO / TiO_2 compact avec le protocole de Ahn et coll.[163] en remplaçant dans les précurseurs le MAI avec (a) 25 %, (b) 50 %, (c) 100 % de MACl, ou en remplaçant le PbI_2 avec (d) 25 % de $PbCl_2$.

Les diffractogrammes correspondant à ces couches minces sont présentés sur la Figure 2.15. On remarque la présence d'un pic de diffraction à 14,71 °($2\theta_{\lambda Co}$) qui correspond au PbI_2. La présence de cette phase indique la dégradation de la pérovskite. Aussi en utilisant le $PbCl_2$ ou plus de 25 % de MACl pour la fabrication des couches minces, une phase supplémentaire caractérisée par le pic de diffraction à 15,63 °($2\theta_{\lambda Co}$) et correspondant à $MAPbCl_3$ est identifiée. L'intensité de ce pic augmente avec la quantité de MACl ou de $PbCl_2$ introduite.

Lorsque l'on compare les diffractogrammes des échantillons obtenus avec 25% de MACl ou de $PbCl_2$, il apparaît que l'utilisation de MACl mène à une plus faible orientation préférentielle. Pour quantifier cette évolution, l'intensité relative intégrée du pic (110) par rapport au pic (321) de la structure de MAPbI a été calculée puis représentée en fonction de la quantité et de la nature du précurseur de chlore utilisé pour la fabrication des films (Figure 2.16). Si le rapport de l'intensité intégrée des pics (110)/(321) est grand, cela indique qu'un nombre important de cristallites de MAPbI sont orientés le long de la direction [110], et par conséquent que les cristallites ont une orientation préférentielle. La Figure 2.16a montre qu'en introduisant 25 % de MACl ou de $PbCl_2$, les cristallites ont la même orientation préféren-

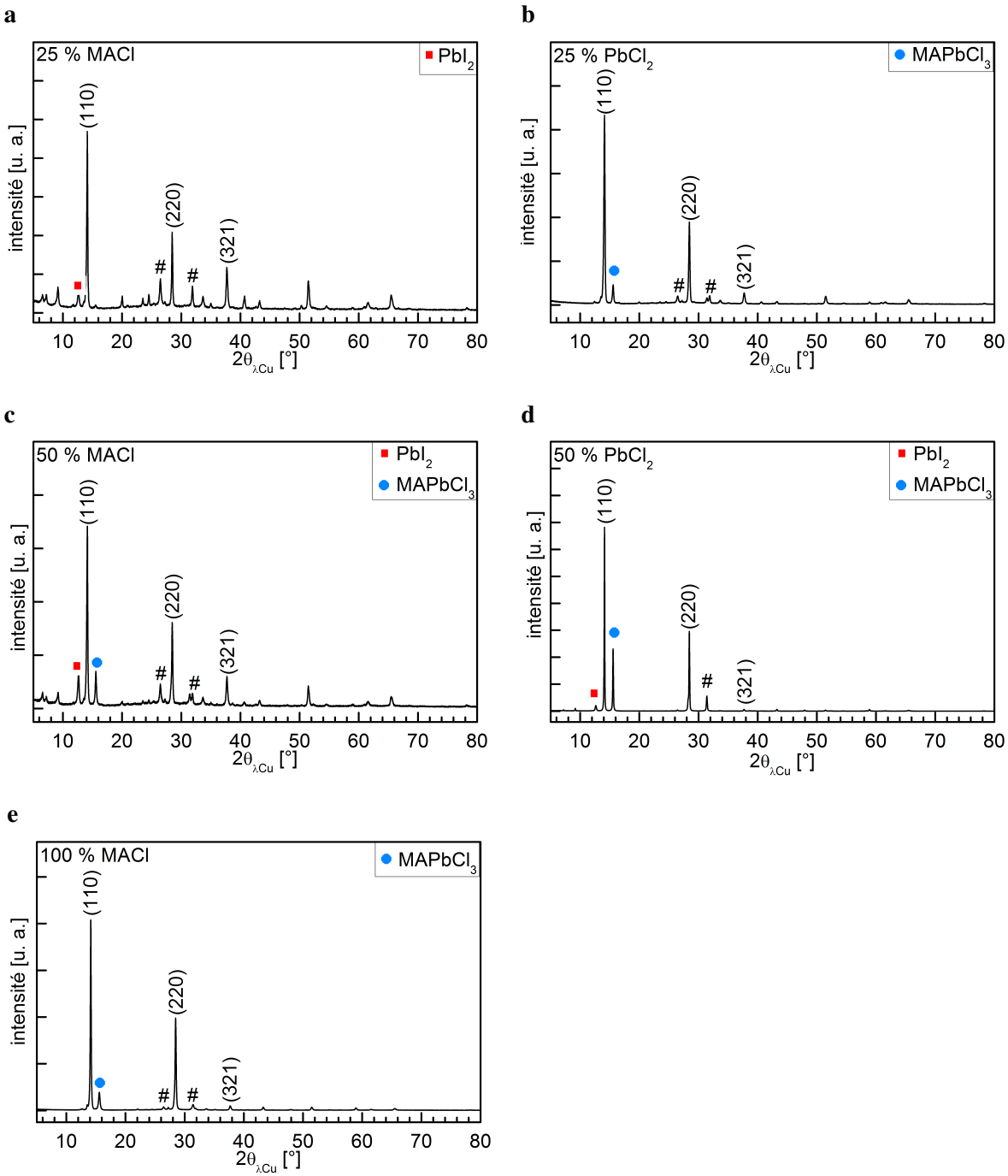

Figure 2.15. Diffractogrammes des couches minces de pérovskites MAPbICl fabriquées sur des substrats de FTO / TiO_2 compact avec le protocole de Ahn et coll.[163] en remplaçant dans les précurseurs le MAI par (a) 25%, (c) 50 % ou (e) 100 % de MACl ou le PbI_2 par (b) 25% ou (d) 50 % de $PbCl_2$. Les pics correspondant au substrat de FTO sont identifiés par #.

tielle puisque le rapport de l'intensité relative intégrée des pics (100)/(321) est identique. En revanche en introduisant une plus grande quantité du précurseur chloré, des différences plus marquées apparaissent. Avec 50% de $PbCl_2$, une plus grande orientation préférentielle

est atteinte qu'avec 50 % de MACl. La *rocking curve* correspondant au film obtenu avec 50 % de $PbCl_2$ a été mesurée pour caractériser sa mozaïcité (Figure 2.16b). Celle-ci est estimée à 5,18 ± 0,01 ° d'après la largeur à mi-hauteur de la *rocking curve*. Ces mesures confirment le rôle du $PbCl_2$ sur l'orientation préférentielle des films. Tidhar et coll. ont démontré, qu'à cause de la faible solubilité de $PbCl_2$ dans le diméthylformamide, les nanoparticules de $PbCl_2$ restent en solution, menant à une cristallisation hétérogène de MAPbICl avec une orientation préférentielle[164]. Comme MACl a une solubilité différente dans le diméthylformamide[52], de tels clusters ne sont pas formés et la nucléation hétérogène n'a pas lieu, résultant en une orientation préférentielle moins importante.

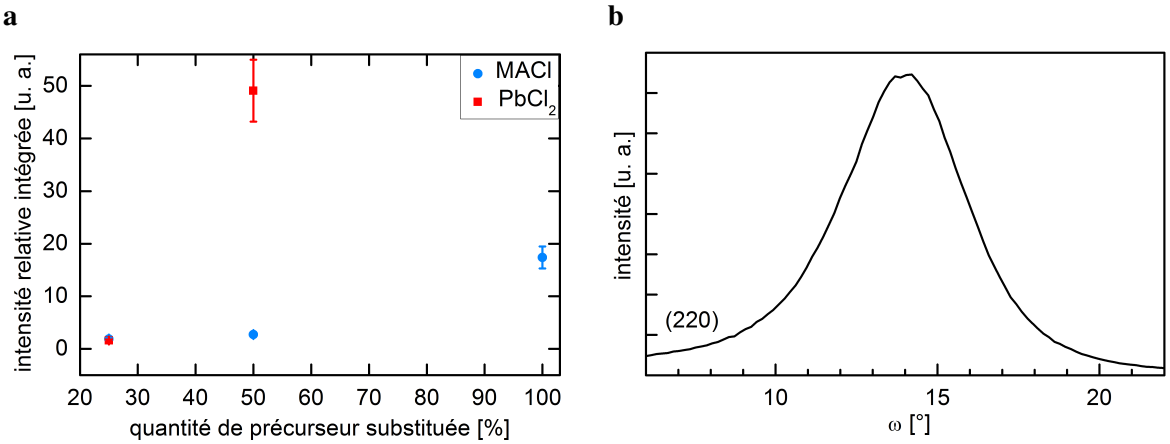

Figure 2.16. Orientation préférentielle des couches minces MAPbICl. **(a)** Intensité relative intégrée du pic (110) par rapport au pic (321) en fonction de la quantité de Cl^- introduite avec le précurseur de MACl ou de $PbCl_2$. **(b)** *Rocking curve* pour le pic de diffraction (200) du film obtenu avec 50 % de $PbCl_2$.

Les paramètres de maille pour les différentes couches MAPbICl ont été déterminés pour étudier l'influence du chlore sur la structure de MAPbI et sont répertoriés dans le Tableau 2.2. Il n'apparaît pas d'évolution particulière des paramètres de maille lorsqu'on introduit du chlore. Cela confirme les résultats de la littérature et nos propres résultats de la section précédente qui montrent que seulement une faible quantité de Cl^- entre dans la structure MAPbI.

Tableau 2.2. Paramètres de maille des couches minces MAPbICl préparées avec des précurseurs de chlore en différentes proportions.

Paramètres de maille	**MAPbI**	**25% MACl**	**50% MACl**	**25% MACl**	**25% $PbCl_2$**	**50% $PbCl_2$**
a = b [Å]	8,85(1)	8,88(2)	8,70(8)	8,81(2)	8,85(1)	8,86(2)
c [Å]	12,84(3)	12,86(3)	12,90(1)	12,75(3)	12,77(2)	12,80(3)

En conclusion, le protocole de synthèse des couches minces MAPbI, dont la cinétique de cristallisation est ralentie par la formation d'un intermédiaire, a été modifié avec succès pour obtenir des films MAPbICl avec une orientation préférentielle, ce qui est un atout majeur

pour l'observation de la formation in situ des couches pérovskites au synchrotron. Néanmoins ces films présentent une orientation préférentielle moins importante que leur homologues préparés par la méthode de cristallisation rapide.

Pour les besoins de l'expérience au synchrotron, la fabrication des couches minces a été effectuée à l'ESRF. Directement après le dépôt de la solution de pérovskite par *spin-coating*, le substrat est collé sur un four bouton, permettant de chauffer le substrat, et enfermé dans un dôme sous argon. Ce montage est ensuite placé sur le dispositif de microscopie combinée à la diffraction des rayons X. L'échantillon est aligné avec le faisceau des rayons X en se plaçant à un angle correspondant à un pic de diffraction du substrat. Ensuite, on se place à l'angle correspondant au pic de diffraction (220) de la pérovskite et on commence à chauffer progressivement l'échantillon à des températures comprises entre 80 et 110 °C. De cette manière, la cristallisation de la pérovskite MAPbICl a été suivie in situ en observant la croissance des grains et l'évolution de leur orientation. En plus de la formation de la pérovskite, la dégradation de la pérovskite induite par le faisceau de rayons X et/ou le chauffage a été suivie. Le traitement et l'analyse des données issues de ces mesures in situ sont actuellement en cours.

BILAN DU CHAPITRE

En associant des méthodes de diffraction de rayons X conventionnelle avec une nouvelle technique synchrotron combinant diffraction et microscopie, des couches minces perovskite MAPbI et MAPbICl ont été analysées quantitativement. Une orientation préférentielle (110) est observée pour MAPbICl quel que soit le type du substrat de TiO_2 étudié. Le degré d'orientation augmente lorsqu'on passe d'un substrat de TiO_2 mésoporeux à un substrat plan comme le TiO_2 compact. L'orientation peut être davantage accrue, lorsque la couche mince de pérovskiste cristallise sur un substrat de TiO_2 monocristallin (001). Ainsi la taille des grains est significativement plus grande et les grains alignés recouvrent environ 80 % de la surface de l'échantillon. Il est important de noter qu'aucune relation épitaxiale entre le substrat de TiO_2 et la couche de MAPbICl existe puisque que la couche de pérovskite est épaisse. De plus, le même comportement a été observé sur des substrats de TiO_2 monocristallins (100). Au contraire, une plus faible orientation préférentielle a été observée pour MAPbI sur tous les types de substrats étudiés. Cela démontre que l'interaction des ions Cl^- avec la surface de TiO_2 joue un rôle clé dans le procédé de cristallisation, ceci confirme les prédictions théoriques et les études **xps!**, qui indiquent que les ions Cl^- sont préférentiellement localisés à l'interface avec le TiO_2 et augmentent l'énergie de liaison avec la surface du substrat. Cette étude montre aussi que l'utilisation de substrats monocristallins est une voie efficace pour faire croître des couches minces pérovksites texturées et avec de plus gros grains que celles obtenues sur des substrats polycristallins ou amorphes. De plus, la démonstration de la possibilité d'explorer la structure cristalline et la microstructure des pérovskites operando et in situ peut être une aide précieuse pour gagner en compréhension sur les relations structure-propriétés des cellules pérovskites. Cependant la dégradation de la couche mince de pérovskite sous le faisceau nécessite d'adapter l'énergie des rayons X utilisée et de limiter le temps d'exposition continue sur une zone donnée de l'échantillon. L'approche exposée dans ce chapitre ouvre des voies pour l'élaboration de nouveaux matériaux pérovskites hybrides pour le photovoltaïque avec une meilleure cristallinité et potentiellement une amélioration de leurs performances et de leur stabilité.

3 Substitution du plomb dans les matériaux pérovskites halogénés

Une des caractéristiques attrayantes des matériaux pérovskites à base d'halogénures de métaux est la modulation de leurs propriétés intrinsèques en modifiant la composition de leur réseau AMX_3 (où A^+ est un cation organique ou inorganique, M^{2+} un cation métallique et X^- un anion halogénure). La découverte de leurs propriétés optoélectroniques uniques a conduit à la synthèse de nombreux matériaux pérovskites à base d'halogénures de plomb $APbX_3$, avec A^+ un cation organique (Cs^+, MA^+, FA^+) et X^- un anion halogénure (Cl^-, Br^-, I^-). Un grand nombre de pérovskites mixtes, c'est-à-dire avec un mélange de cations organiques homovalents sur le site A [14,165,166] et/ou un mélange d'anions homovalents sur le site X [32,167,168], ont également été synthétisées avec succès. Initialement ces matériaux pérovskites ont été développés dans l'objectif d'améliorer les performances et la stabilité des dispositifs photovoltaïques employant la pérovskite $MAPbI_3$ comme absorbeur. En revanche, l'influence du remplacement total ou partiel du plomb, par d'autres cations métalliques, sur les propriétés des pérovskites halogénées et leurs performances optoélectroniques s'est avérée difficile. La toxicité du plomb demeure un enjeu majeur pour le développement à plus grande échelle des dispositifs opto-électroniques à base de pérovskites halogénées. En effet, la dégradation des matériaux en présence d'humidité entraine la libération du Pb^{2+} en milieu aqueux posant de sérieux problèmes de santé et environnementaux. La majorité des études portant sur la substitution homovalente du Pb^{2+} se sont essentiellement intéressées au cation Sn^{2+} [109,169] puisque il appartient au même groupe du tableau périodique que le Pb^{2+} et par conséquent des matériaux avec des propriétés similaires sont attendus. Or le Sn^{2+} s'oxyde facilement en Sn^{4+} lorsqu'il est exposé à l'air, compromettant la stabilité des matériaux pérovskites et les rendant inutilisables. Contrairement au plomb, le maximum de la bande de valence de l'étain correspond à une orbitale s avec un caractère métallique, ce qui rend l'oxydation plus facile et entraine un dopage incontrôlé jusqu'à la décomposition du matériau. La contraction relativiste serait plus importante pour l'orbitale 6s du plomb, ce qui la placerait à un niveau plus bas dans la bande de valence protégeant ainsi le plomb de l'oxydation [107]. Par conséquent, l'identification de cations métalliques divalents alternatifs au Pb^{2+} et Sn^{2+} permettant de préserver les excellentes propriétés optoélectroniques de $MAPbI_3$ et de diminuer sa toxicité sans altérer davantage la stabilité, reste à explorer. Au cours de cette thèse, sont apparues quelques études expérimentales montrant la possibilité de substituer jusqu'à 25 % mol du Pb^{2+} par des métaux de transition et alcalino-terreaux dans les matériaux pérvoskites en couches minces ou en poudres $MAPbI_3$ [124,133,134]. Des travaux récents ont même montré la fabrication de cellules pérovskites sans plomb avec des absorbeurs MA_2CuX_4 ou $AGeI_3$ [117–119], mais dont l'efficacité restait inférieure à 1%. Enfin, la substitution partielle du Pb^{2+} par 5 % mol de Zn^{2+} ou 45 % mol de Mn^{2+} dans des nanocristaux pérovskites inorganiques $CsPbX_3$ a également été reportée [125–129].

Ce chapitre propose une exploration systématique de la faisabilité du remplacement total ou partiel du Pb^{2+}, par un ensemble de métaux divalents, dans des matériaux hybrides et inorganiques. En examinant plusieurs métaux alternatifs au Pb^{2+}, l'objectif est d'étudier la tolérance du matériau pérovskite de référence contenant seulement du Pb^{2+}, lorsque le cation métallique est substitué en diverses proportions, et de caractériser les propriétés structurales et optiques des pérovskites mixtes ainsi formées.

3.1 Sélection des métaux pour substituer le plomb

Le choix des éléments pour substituer partiellement ou totalement le cation métallique Pb^{2+} (dont le rayon ionique est de 119 pm)[130] dans les matériaux pérovskites halogénés a été restreint aux cations possédant un degré d'oxydation égal à +2 permettant la substitution homovalente du Pb^{2+}. Entre temps, des matériaux, avec une structure pérovskite double ont été décrits dans la littérature, combinant un métal monovalent et un métal trivalent sur le site M de la structure AMX_3, tels que Cs_2AgBiX_6 [170,171], $(MA)_2AgBiBr_6$ [146], $Cs_2InAgCl_6$ [143]. Les cations métalliques ont été sélectionnés d'après plusieurs critères : la stabilité de leur état d'oxydation +2 dans les composés d'halogénures de métaux MX_2, leur toxicité et leur abondance. Le processus de sélection des cations est illustré sur la Figure 3.1. Dans un premier temps, les cations pour lesquels l'état d'oxydation +2 n'est pas courant ont été exclus. Ensuite parmi les éléments restants, ceux dont la toxicité est avérée, c'est-à-dire Cr, Ge, Cd et Hg, ont été éliminés. Les éléments dont l'abondance est faible[172], tel que l'Eu, n'ont pas été retenus. Enfin, l'étain n'a pas été choisi pour les raisons de stabilité évoquées en introduction de ce chapitre. En revanche, les métaux de transition (de la première ligne du bloc d) et les éléments alcalino-terreux satisfont les critères énoncés plus haut. Les cations métalliques sélectionnés pour la substitution du Pb^{2+} sont les suivants : Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, et Ba^{2+} (représentés en vert sur la Figure 3.1). Le facteur de tolérance (t)

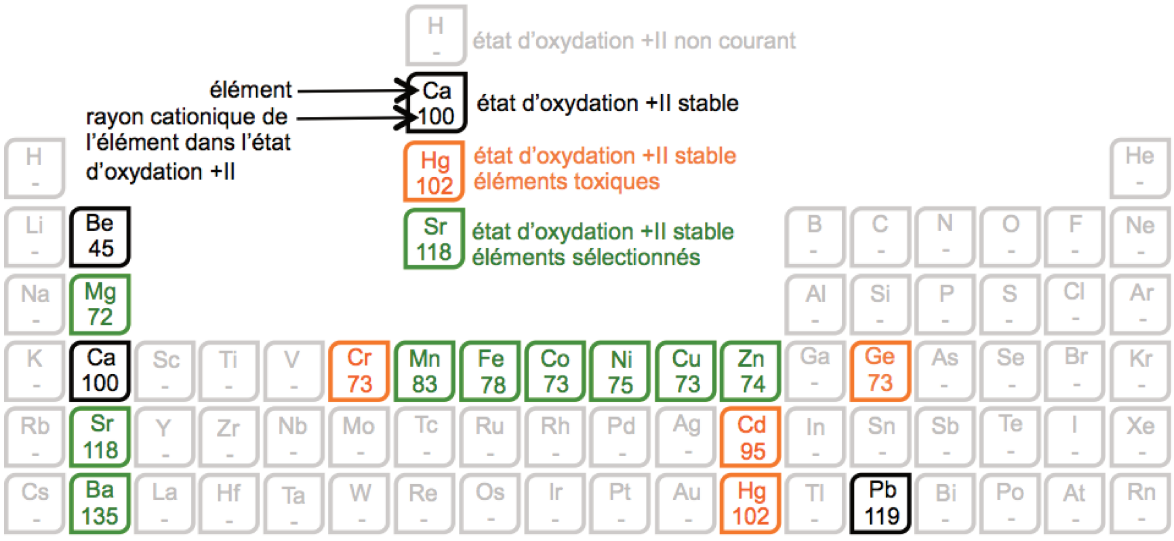

Figure 3.1. Tableau périodique illustrant les cations bivalents sélectionnés pour le remplacement du Pb^{2+}. Les valeurs des rayons ioniques sont issues de la table de Shannon[130].

et le facteur octaédrique (μ) pour les composés $APb_{1-x}M_xX_3$ (A = MA^+ ; Cs^+, X = Br^- ; I^- et x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1) incluant ces cations métalliques ont été déterminés afin de prédire, à l'aide d'une approche géométrique, si ces matériaux adoptent une structure pérovskite 3D lorsqu'ils se forment. Ces facteurs ont été calculés à partir des valeurs des rayons ioniques effectifs publiés par Kieslich et coll.[173] pour le cation MA^+ et par Shannon[130] pour les cations métalliques et les anions halogénures. Le facteur de tolérance pour les composés avec un mélange de cations métalliques a été déterminé à partir de l'équation de Goldschmidt extrapolée aux n-tuples pérovskites $[AMX_3]_n$[174] :

$$t_n = \frac{\sum_{i=1}^{n}(r_{A^i} + r_{X^i})}{\sqrt{2}[\sum_{i=1}^{n}(r_{M^i} + r_{X^i})]} \tag{3.1}$$

Pour appliquer l'équation 3.1, le composé $APb_{0,5}M_{0,5}X_3$ a été assimilé à la pérovskite double A_2PbMX_6 (n = 2) et les composés $APb_{0,75}M_{0,25}X_3$ et $APb_{0,25}M_{0,75}X_3$ à des pérovskites quadruples (n = 4). De la même façon que le facteur de tolérance (équation 3.1), le facteur octaédrique peut être extrapolé aux n-tuples pérovskites $[AMX_3]_n$:

$$\mu_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} r_{M^i}}{\sum_{i=1}^{n} r_{X^i}} \tag{3.2}$$

Les composés $APb_{1-x}M_xX_3$ sont classés sur la cartographie de structure t-μ (Figure 3.2), construite à partir de la représentation du facteur octaédrique en fonction du facteur de tolérance pour chaque composition. D'après le modèle empirique de Li et coll.[13], établi à partir de l'analyse de 186 composés halogénures ternaires (en utilisant les données de leurs structures cristallines publiées dans la littérature), les pérovskites inorganiques halogénées AMX_3 se forment lorsque 0,813 < t <1,107 et 0,442 < μ < 0,895. Environ 96 % des composés étudiés par les auteurs sont inclus dans ce domaine. En transposant ce modèle de prédiction de formation des pérovskites halogénées aux composés hybrides et inorganiques avec un mélange de cations métalliques $APb_{1-x}M_xX_3$, on peut estimer simplement si ces derniers adoptent la structure cristalline d'une pérovskite 3D. Les limites du domaine des pérovskites 3D sont illustrées sur la Figure 3.2 par le rectangle en pointillés. D'après ce modèle, les cations Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} et Mg^{2+} pourraient substituer jusqu'à environ 50 % mol du Pb^{2+} tout en conservant la structure 3D de la pérovskite $APbX_3$ (A = Cs^+, MA^+ et X = Br^-, I^-). En revanche, la substitution totale du Pb^{2+} par ces mêmes cations mènerait à la formation de composés qui n'adopteront pas une structure pérovskite 3D. Pour ces composition le facteur octaédrique est inférieur à 0,41, ce qui d'après la règle de Pauling[175] indique que le cation métallique et l'anion halogénure se coordonnent de manière tétraédrique. Ainsi à la place d'une structure pérovskite 3D, des pérovskites 2D, ou d'autres structures telles que Ruddlesden-Popper, Aurivillius et Dion-Jacobson se formeraient[9–11,176]. Quant aux métaux alcalino-terreux, Ba^{2+} pourrait, d'après les calculs, substituer en toute proportions le Pb^{2+} dans les pérovskites 3D hybrides au contraire des pérovskites inorganiques. Le cation Sr^{2+} pourrait remplacer le Pb^{2+} dans n'importe quel composés sans altérer le réseau pérovskite 3D, puisque le rayon cationique du Sr^{2+} (119 pm) est presque égal à celui du Pb^{2+} (118 pm). Les facteurs de tolérance et octaédrique ont été déterminés avec les rayons ioniques de Shannon calculés à partir des liaisons métal-oxygène et métal-fluor. Il est important de noter que Travis et coll.[177] ont introduit de nouvelles valeurs pour les rayons des cations, qui dépendent de la nature des anions, pour calculer les facteurs de tolérance et octaédrique dans les pérovs-

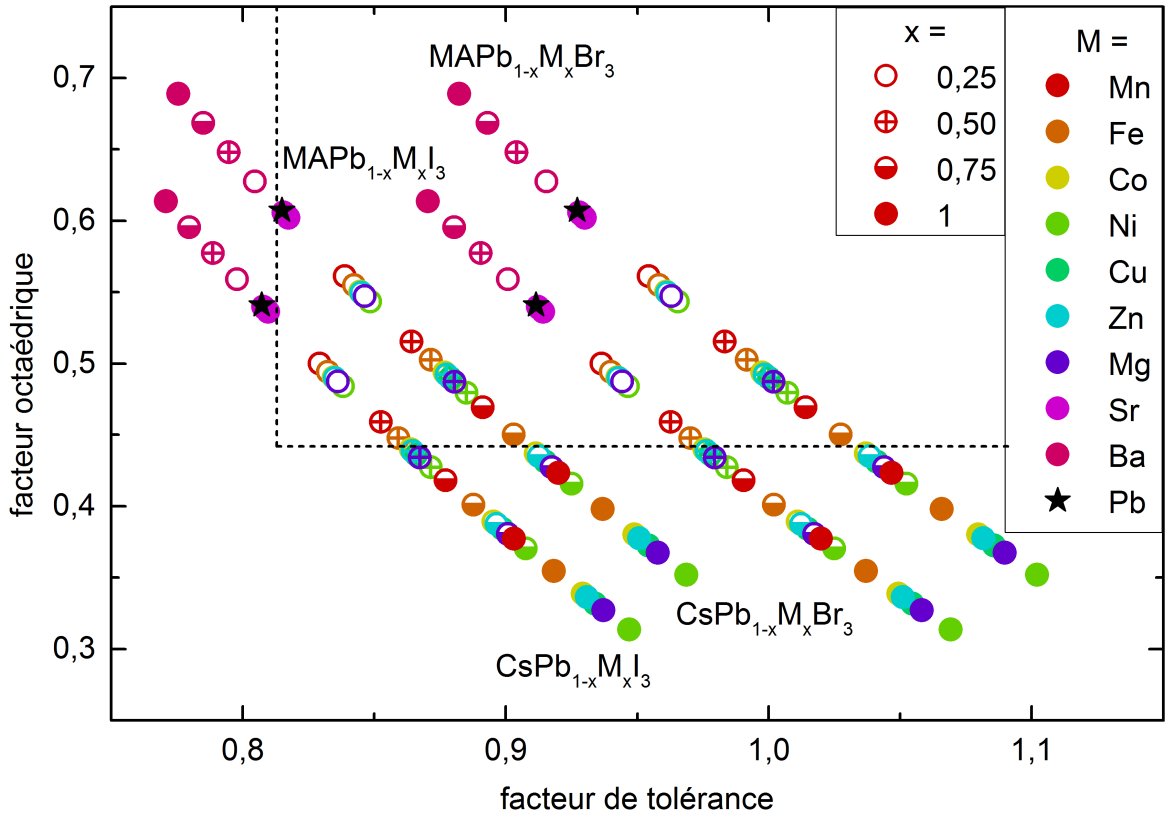

Figure 3.2. Classification des composés $APb_{1-x}M_xX_3$ sur la cartographie de structure t-μ (A = MA^+ ; Cs^+, M = Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Mg^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+}, X = Br^- ; I^- et x = 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1). Le rectangle en pointillés délimite le domaine de formation des pérovskites 3D (0,813 < t <1,107 et 0,442 < μ < 0,895) d'après le modèle de Li et coll.[13].

kites halogénées. Cette révision est nécessaire puisque le degré de covalence dans les liaisons métal-halogène est d'autant plus important que l'halogène a un numéro atomique élevé[177]. Ceci se traduit directement au niveau des rayons des cations métalliques qui sont environ 15 % plus petits pour les bromures et iodures (Travis et coll.) par rapport au fluorures (Shannon). Si l'on tenait compte de cette révision, les facteurs de tolérance et octaédrique calculés précédemment seraient respectivement augmentés et diminués. Dans ce cas, Travis et coll. montrent que le domaine de formation des pérovskites halogénées 3D hybrides et inorganiques est légèrement décalé par rapport à celui proposé par Li et coll.[13] : 0,875 < t <1,06 et 0,41 < μ. Dans un soucis de cohérence, les valeurs révisées des tailles des cations n'ont pas été prises en compte ici, puisqu'elles sont publiées seulement pour quelques atomes. D'un point de vue géométrique la substitution totale ou partielle du Pb^{2+} dans les pérovskites 3D $APbX_3$ (A = Cs^+, MA^+ et X = Br^-, I^-) par des cations métalliques homovalents est donc envisageable. La synthèse sous la forme de couches minces ou de nanocristaux de ces matériaux $APb_{1-x}M_xX_3$, sans plomb ou avec un mélange d'un cation métallique et de Pb^{2+} a donc été effectuée. Le remplacement du Pb^{2+} a été étudié avec les pérovskites à base de bromure de métaux puisqu'elles sont plus stables que leurs homologues avec l'iode. A noter que l'étude de la substitution du Pb^{2+} par Sr^{2+} et Ba^{2+} a seulement été réalisée avec les iodures de métaux correspondant.

3.2 Substitution totale du plomb dans les couches minces hybrides $MAPbX_3$

L'expérimentation du remplacement du plomb dans les pérovskites hybrides a été axée en premier lieu sur la substitution totale du Pb^{2+} dans des couches minces $MAPbX_3$ (X^- = Br^- ou I^-) afin d'identifier des matériaux potentiels non toxiques. Des couches minces sans plomb ont été fabriquées en boîte sèche sur des substrats de verre par la méthode de cristallisation rapide (cf. Annexe B.2). Pour cela une solution de précurseurs MAX : MX_2 dans le diméthylformamide est déposée par *spin-coating* sur le substrat. Quelques secondes après, une petite quantité de toluène est déposée sur le film formé pour induire la cristallisation rapide de la pérovskite, puis le film est recuit. La préparation de ces couches minces a été testée pour différentes conditions expérimentales : avec un ratio molaire MAX : MX_2 1 : 1 et 2 : 1 et des températures de recuit de 80, 120 et 160 °C. La solution de précurseurs a été préparée à partir des halogénures de métaux MBr_2 ou MI_2 dérivant des éléments sélectionnés précédemment (section 3.1) et des halogénures de méthylammonium MABr ou MAI correspondant. Le ratio de précurseurs MAX : MX_2 de 2 : 1 a été choisi dans l'idée de former des matériaux avec une structure 2D de type Ruddlesen-Popper, notamment avec les métaux de transition et le magnésium, puisque comme discuté dans la section précédente la substitution homovalente du Pb^{2+} avec ces éléments ne pourra donner lieu à la formation de pérovskite 3D. L'élaboration de pérovskites avec une structure 2D a en particulier été démontrée dans les couches minces avec le cuivre donnant lieu à la formation du matériau $MA_2Cu[Cl_{1-y}Br_y]_4$ [118].

Les films sans plomb préparés à partir d'un ratio molaire MAX : MX_2 égal à 1 : 1 et obtenus pour différentes températures de recuit sont présentés sur la Figure 3.3. À titre de comparaison, des films $MAPbBr_3$ ont été préparés de façon identique aux couches minces sans plomb. Les films $MAPbBr_3$ formés à 80 °C et 120 °C arborent une couleur orange soutenue caractéristique du matériau massif $MAPbBr_3$ [178]. Par contre le film $MAPbBr_3$ recuit à 160 °C est pratiquement incolore (légère couleur orange) certainement à cause de la dégradation de la pérovskite engendrée par la température de recuit trop élevée.

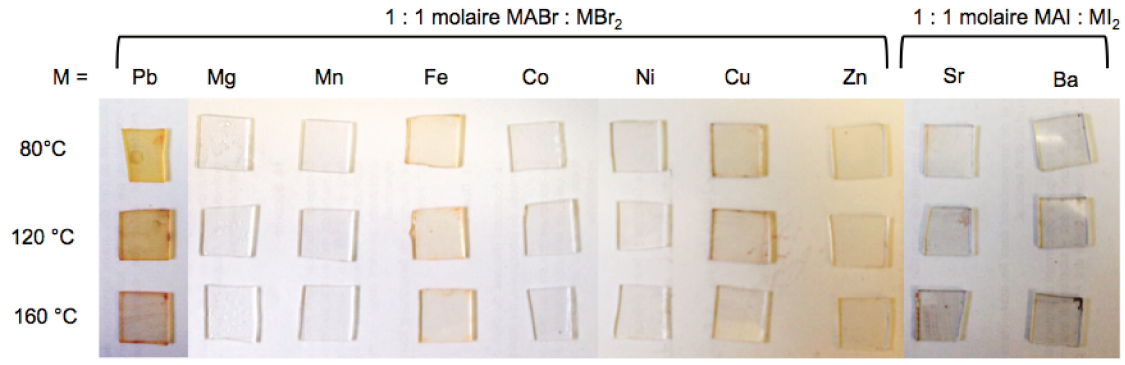

Figure 3.3. Photographie des films hybrides $MAPbBr_3$ et sans plomb déposés sur un substrat de verre à partir d'une solution de précurseurs MAX : MX_2 avec un ratio molaire 1 : 1 (M^{2+} = Pb^{2+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Mg^{2+} et X^- = Br^- ; I^-).

Les films sans plomb élaborés avec M^{2+} = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} sont incolores quelque soit la température de recuit. Par contre les films à base de Fe^{2+} sont

légèrement colorés en orange comme les films de $MAPbBr_3$ fabriqués à 160 °C. Concernant la substitution partielle du plomb par le strontium, on pourrait s'attendre à la formation de la pérovskite 3D $MASrI_3$ (comme prédit par les facteurs de tolérance et octaédrique, Figure 3.2). La largeur de bande interdite de ce matériau a été estimée à 3,6 eV[179] (344 nm, absorption dans l'UV), ce qui expliquerai que le film obtenu ne soit pas coloré.

La première impression visuelle des films est appuyée par leurs spectres d'absorption UV - visible présentés sur la Figure 3.4. De façon générale, la ligne de base des spectres n'est pas horizontale et ne tombe pas à zéro, indiquant que les films diffusent la lumière. De plus, les spectres présentent des petits pics à 490, 580 et 660 nm sur leur ligne de base, qui sont créés par le dispositif de mesure. Ces artefacts ne sont pas observés pour les films $MAPbBr_3$, suggérant que l'absorption domine par rapport à la diffusion. Les spectres d'absorption des couches minces $MAPbBr_3$ fabriquées à 80 et 120 °C sont caractérisées par un pic excitonique à 520 nm en accord avec la couleur orange des films. Au contraire, les spectres d'absorption de tous les films sans plomb (incolores ou légèrement colorés) pour lesquels la diffusion est la majeure contribution, montrent qu'ils n'absorbent pas dans le domaine UV - visible et par conséquent ne présentent pas d'intérêts particuliers pour les cellules solaires. Le constat est identique pour les films préparés avec un ratio molaire de MAX : MX_2 égal à 2 : 1 (spectres non présentés ici). Ces mesures optiques suggèrent que les matériaux attendus ont été soit formés puis dégradés très rapidement, soit qu'ils n'ont pas été formés dans les conditions de synthèse employées ici. En particulier, MA_2CuBr_4 apparaît comme étant très sensible à l'humidité d'après les observations de Cortecchia et coll.[118], bien qu'ici les films aient été préparés en boîte sèche avec un taux d'humidité de 30 à 40 %. Pour stabiliser la phase MA_2CuBr_4, les auteurs ont ajouté du Cl^- conduisant à des matériaux $MA_2Cu[Cl_{1-y}Br_y]_4$ caractérisés par une bande d'apsorption entre 400 et 500 nm suivant la proportion de Cl^-. Or ici, cette bande d'absorption n'est pas observée sur le spectre, indiquant que le matériau attendu n'est pas formé.

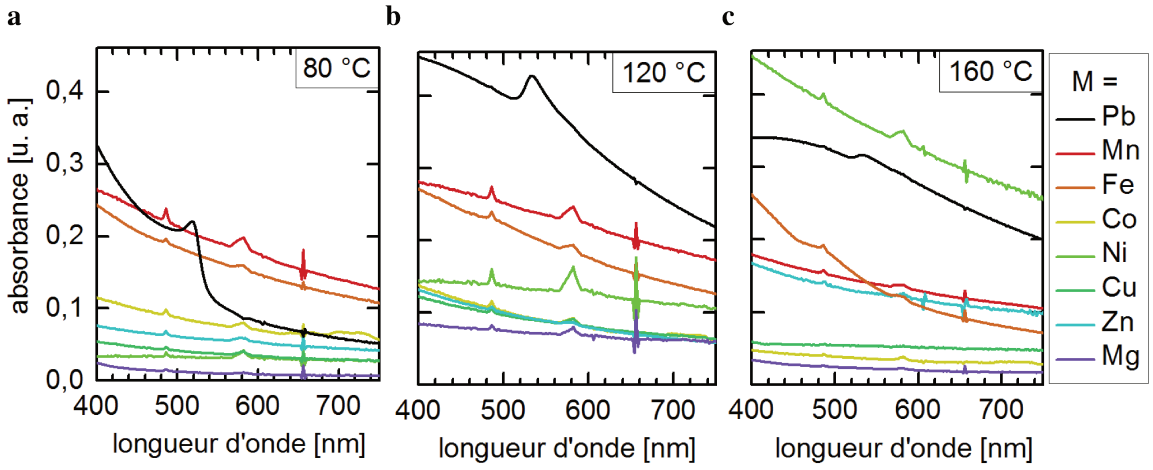

Figure 3.4. Spectres d'absorption UV - visible des films hybrides sans plomb sur un substrat de verre à partir d'une solution de précurseurs MABr : MBr_2 avec un ratio molaire 1 : 1 (M^{2+} = Pb^{2+} Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Mg^{2+}).

En conclusion de cette section, les expériences de la synthèse de couches minces sans plomb

n'ont pas abouti à l'obtention des matériaux avec les propriétés optiques escomptées. En particulier, les dépôts sont soit incolores, soit légèrement teintés, les rendant inutilisables comme absorbeur solaire. La réactivité des précurseurs MX_2 ainsi que la stabilité des matériaux sans plomb en présence d'humidité pourraient notamment expliquer ce résultat. Dans la suite du chapitre, l'étude de la substitution du plomb dans les pérovskites halogénées $APbX_3$ à été orientée vers la substitution partielle du Pb^{2+}.

3.3 Substitution partielle du plomb dans les nanocristaux $APbX_3$

Des matériaux pérovskites halogénés $APb_{1-x}M_xX_3$ ont été fabriqués sous la forme de nanocristaux. Cette approche a été choisie, puisque les nanocristaux, de part leurs faibles dimensions, sont plus tolérants aux contraintes cristallographiques, induites par exemple par la substitution d'un élément, par rapport aux matériaux massifs analogues. De plus, les propriétés d'absorption UV - visible et de photoluminescence des nanoparticules peuvent être facilement caractérisées en solution colloïdale. Les résultats des mesures expérimentales réalisées sur les nanocristaux peuvent être également comparées avec des études réalisées par simulations numériques puisque celle-ci sont majoritairement établies pour des objets 0D ou 1D tels que les nanocristaux. Des travaux récents du NREL montrent, que même en cellules photovoltaïques, l'approche par les nanocristaux est tout à fait compétitive, avec le meilleur rendement certifié à 14 %[68]. Enfin, cette démarche de l'élaboration de nouveaux composés sous la forme de nanocristaux est en adéquation avec l'expertise du laboratoire qui possède un solide savoir-faire dans la synthèse et la caractérisation de nanoparticules.

3.3.1 Nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$

Les nanocristaux hybrides ont été synthétisés selon la méthode de reprécipitation assistée par des ligands d'après le protocole développé par Huang et coll.[64] pour la synthèse des nanocristaux $MAPbBr_3$. En effet, cette méthode permet de synthétiser des nanocristaux hybrides avec le cation organique MA^+ alors que la méthode d'injection à chaud est mieux adaptée pour la fabrication des nanocristaux inorganiques avec le Cs^+ à la place du MA^+. Dans ce procédé de synthèse, un bon solvant (le diméthylformamide) contenant les précurseurs (MABr et $PbBr_2$) et des ligands organiques (acide oléique et oleylamine) est injecté sous vive agitation dans un mauvais solvant (le toluène). Les nanocristaux sont isolés par centrifugation et le précipité de nanocristaux est directement redispersé dans du toluène sans étapes de purification supplémentaires. Le processus de cristallisation des nanocristaux est régi par la sursaturation induite par le changement de solubilité lors du mélange de solvants[65]. Pour obtenir les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$, x = 25, 50 ou 75 % mol du $PbBr_2$ ont été remplacé par MBr_2 (cf. Annexe D.1). Par la suite, les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ sont aussi nommés tels que MA-M-x [%]. Des expériences de contrôle ont été réalisées en préparant des nanocristaux $MAPbBr_3$ de la même façon que les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$, mais sans ajouter MBr_2 et en variant la quantité 1-x de $PbBr_2$ (cf. Annexe D.1). L'objectif étant de

confirmer que les variations observées sont induites par l'addition du cation métallique M^{2+} et non par une diminution de la quantité du précurseur de Pb^{2+}.

Composition élémentaire Les proportions réelles de x (x_{edx}) des substituants M^{2+} dans les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$, déterminées par EDX, dévient considérablement des proportions nominales x (Tableau 3.1). Quelque soit les proportions initiales x des précurseurs d'halogénures de métaux MBr_2 (x = 25, 50, 75 %), les nanocristaux avec un mélange de cations métalliques contiennent réellement entre 1 et 7 % de M^{2+}. Le précurseur de MBr_2 a donc été ajouté environ 10 fois en excès par rapport à la quantité réelle mesurée (x_{edx}) dans les nanocristaux. Malgré cela la tendance générale montre que la proportion x_{edx} du cation Pb^{2+} substituée par M^{2+} dans les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ est d'autant plus importante que la proportion x du précurseur de M^{2+} est élevée. Ceci s'accompagne également d'un accroissement des barres d'erreurs sur la valeur de x_{edx}, notamment pour une valeur x = 75 %. L'inhomogénéité de la composition des nanocristaux pourrait être à l'origine de la dispersion des valeurs de x_{edx}. D'après les considérations géométriques la substitution partielle du Pb^{2+} jusqu'à environ 50 % serait possible avec les éléments sélectionnés. Or on constate que la substitution atteint 7 % au maximum. Ceci pourrait s'expliquer par la plus faible réactivité des halogénures de métaux MBr_2 par rapport à $PbBr_2$ ou par des différences dans leur chimie de coordination.

Tableau 3.1. Proportions réelles de x en % , déterminées par EDX (x_{edx}), du cation M^{2+} dans les nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ (M^{2+} = Mn^{2+}; Fe^{2+}; Co^{2+}; Ni^{2+}; Cu^{2+}; Zn^{2+}; Mg^{2+}) en fonction des proportions initiales x (x = 25, 50, 75 %) du précurseur MBr_2. Les incertitudes sont déterminées par l'écart type de 5 mesures de x_{edx} en différents points individuels de l'échantillon.

M	**x = 25 %**	**x = 50 %**	**x = 75 %**
Mn	**1**±1	**2**±1	**6**±6
Fe	**1**±1	**1**±1	**5** ±3
Co	**1** ±1	**2** ±1	**5** ±6
Ni	**4** ±1	**4** ±2	**5** ±6
Cu	**2** ±1	**1** ±1	**3** ±3
Zn	**1** ±1	**1** ±2	**2** ±2
Mg	**1** ±1	**6** ±3	**2** ±4

Morphologie Les nanocristaux $MAPbBr_3$ sont des cubes avec une taille d'environ 40 nm (Figure 3.5). Mais on distingue également quelques nanocristaux plus grands d'environ 200 nm de côté, indiquant la présence de populations avec des tailles différentes. Les nanocristaux $MAPbBr_3$ synthétisés lors des expériences de contrôle, en diminuant la quantité du précurseur de Pb^{2+} présentent les mêmes caractéristiques morphologiques (images MEB non présentées ici).

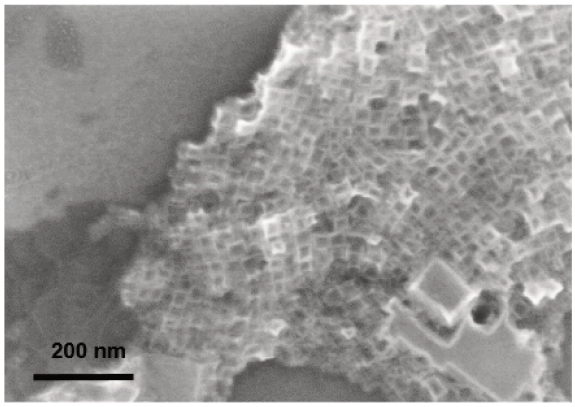

Figure 3.5. Image MEB des nanocristaux hybrides $MAPbBr_3$.

Les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ conservent la forme cubique et la taille d'environ 40 nm des nanocristaux $MAPbBr_3$ pour une valeur initiale de x égale à 25 %. Les images MEB des nanocristaux correspondants sont présentées sur les Figures 3.6 et 3.7 (colonnes à gauche). Seules exceptions avec $M^{2+} = Fe^{2+}$ et Mg^{2+}, pour lesquels les nanocristaux obtenus sont un mélange de nanocubes et nanofils avec une taille de l'ordre de la centaine de nanomètres.

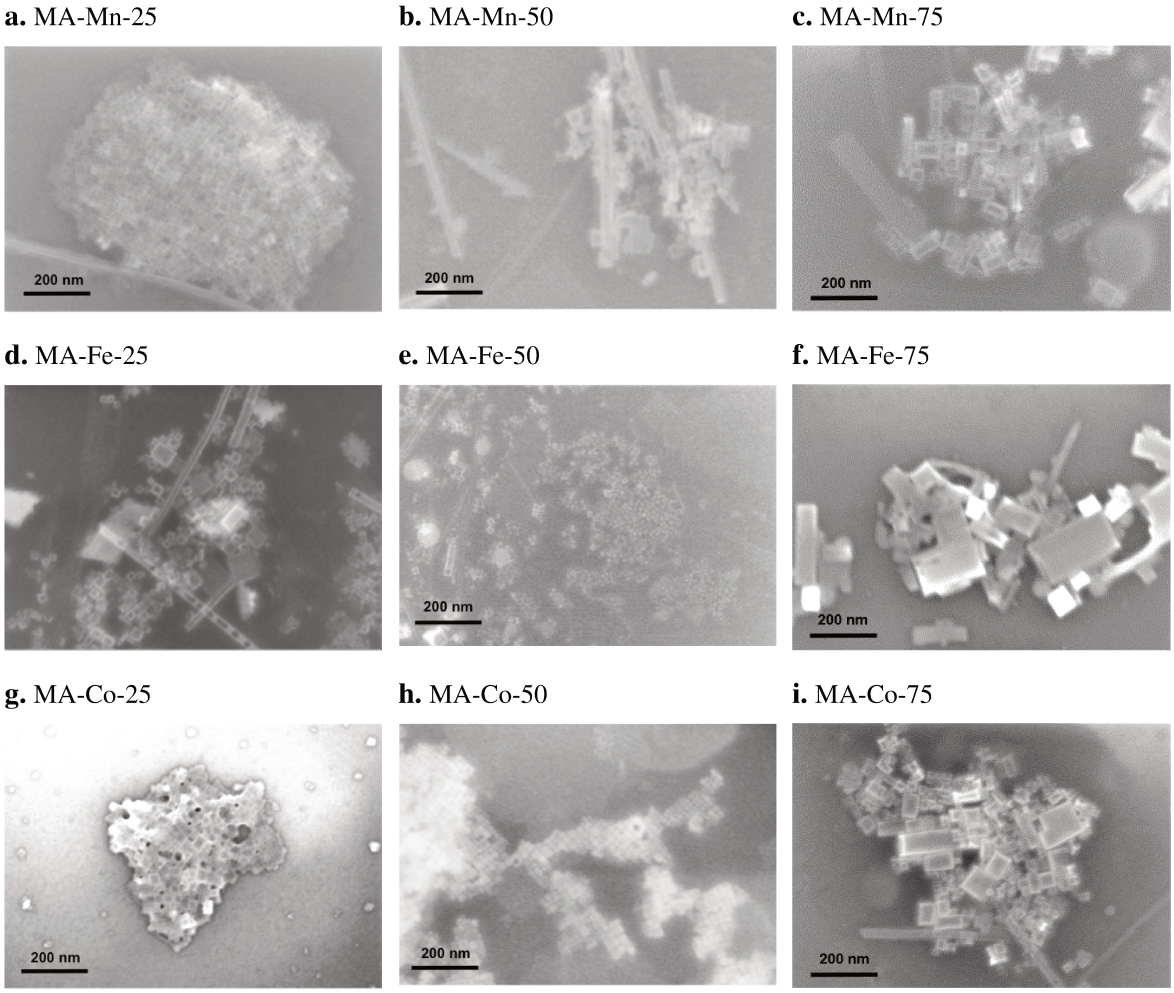

Figure 3.6. Images MEB des nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ avec M^{2+} = **(a) (b) (c)** Mn^{2+}, **(d) (e) (f)** Fe^{2+}, **(g) (h) (i)** Co^{2+} et x = 25, 50, 75 %.

Lorsque x = 50% (Figures 3.6 et 3.7, colonnes centrales) puis x = 75 (Figures 3.6 et 3.7, colonnes à droite), la morphologie cubique des nanocristaux est clairement affectée, notamment avec M^{2+} = Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} et Mg^{2+} (Figures 3.6f et 3.7c, f, l). Cela induit la formation de différentes populations de nanocristaux avec des formes diverses et des dimensions allant de la dizaine à la centaine de nanomètres. En plus des nanocubes, on identifie des nanofils, nanobâtonnets, et nanoplaquettes, confirmant l'hétérogénéité des nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$. Compte tenu de la faible incorporation du cation M^{2+} dans les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ et des différentes formes obtenues, les cations métalliques M^{2+} introduits lors de la synthèse ou leurs complexes formés in situ sembleraient davantage jouer un rôle lors du processus de cristallisation que dans la substitution du Pb^{2+}. En effet, ils pourraient se lier préférentiellement à certaines faces des nanocristaux $MAPbBr_3$ en les bloquant pour la croissance, ce qui expliquerait leur différentes formes. Par conséquent, les cations M^{2+} seraient alors localisés de préférence à la surface des nanocristaux, d'où leur faible proportion retrouvée dans ces derniers. Ces résultats indiquent que les cations M^{2+} ne remplacent pas le Pb^{2+} dans la maille cristalline.

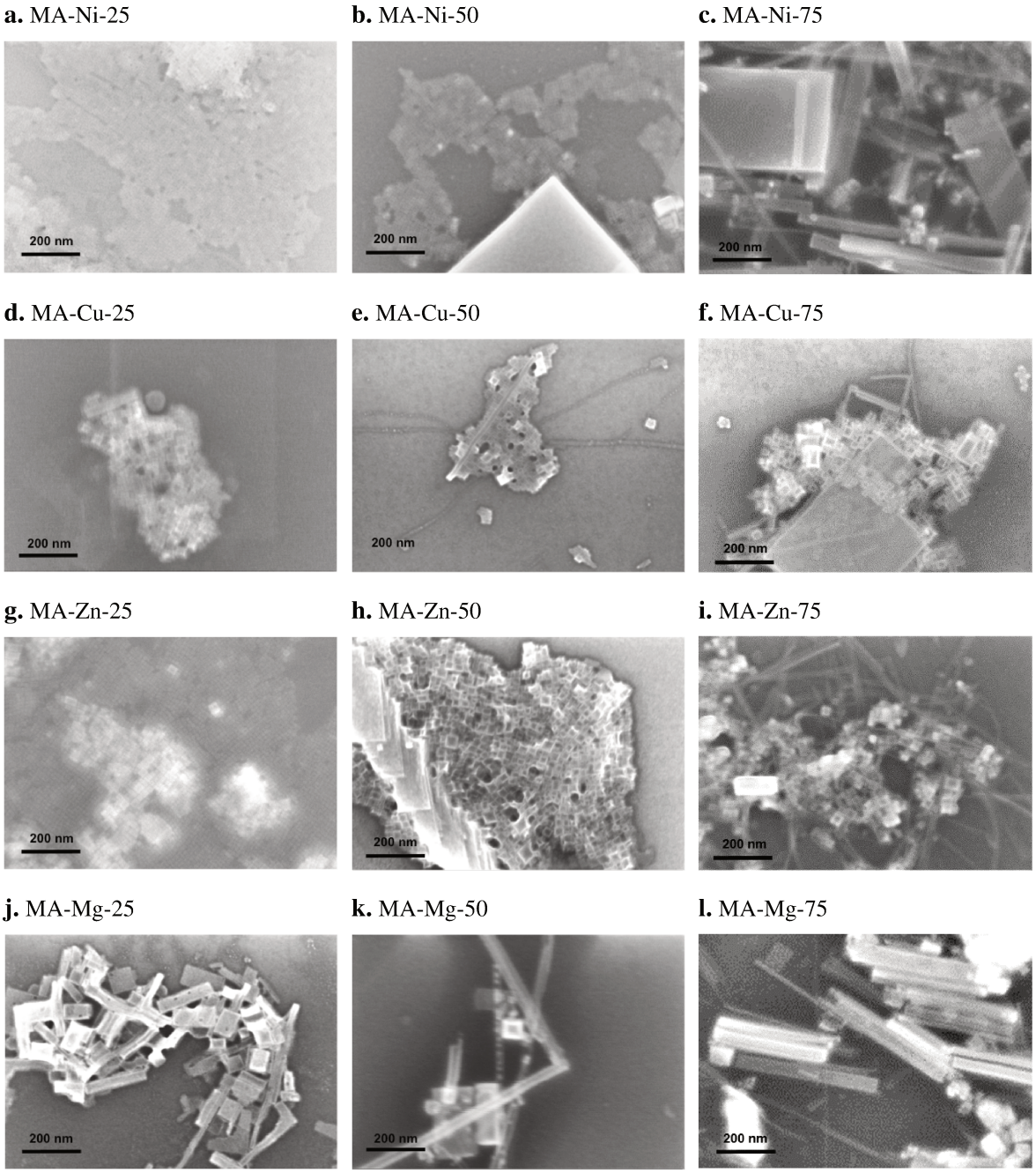

Figure 3.7. Images MEB des nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ M^{2+} = **(a) (b) (c)** Ni^{2+}, **(d) (e) (f)** Cu^{2+}, **(g) (h) (i)** Zn^{2+}, **(j) (k) (l)** Mg^{2+} et x = 25, 50, 75 %.

Structure cristalline Les nanocristaux $MAPbBr_3$ adoptent à température ambiante une structure cubique de groupe d'espace Pm-3m, caractéristique du matériau massif $MAPbBr_3$, dont le paramètre de maille déterminé après affinement de Le Bail (à partir des données cristallographiques reportées par Baikie et coll.[178]) est égal à a = 5,931 Å (Figure 3.8). Il est difficile de rendre compte de l'asymétrie du pic aux petits angles à 15 ° ($2\theta_{\lambda Cu}$), d'où la différence observée entre le diffractogramme expérimental et simulé.

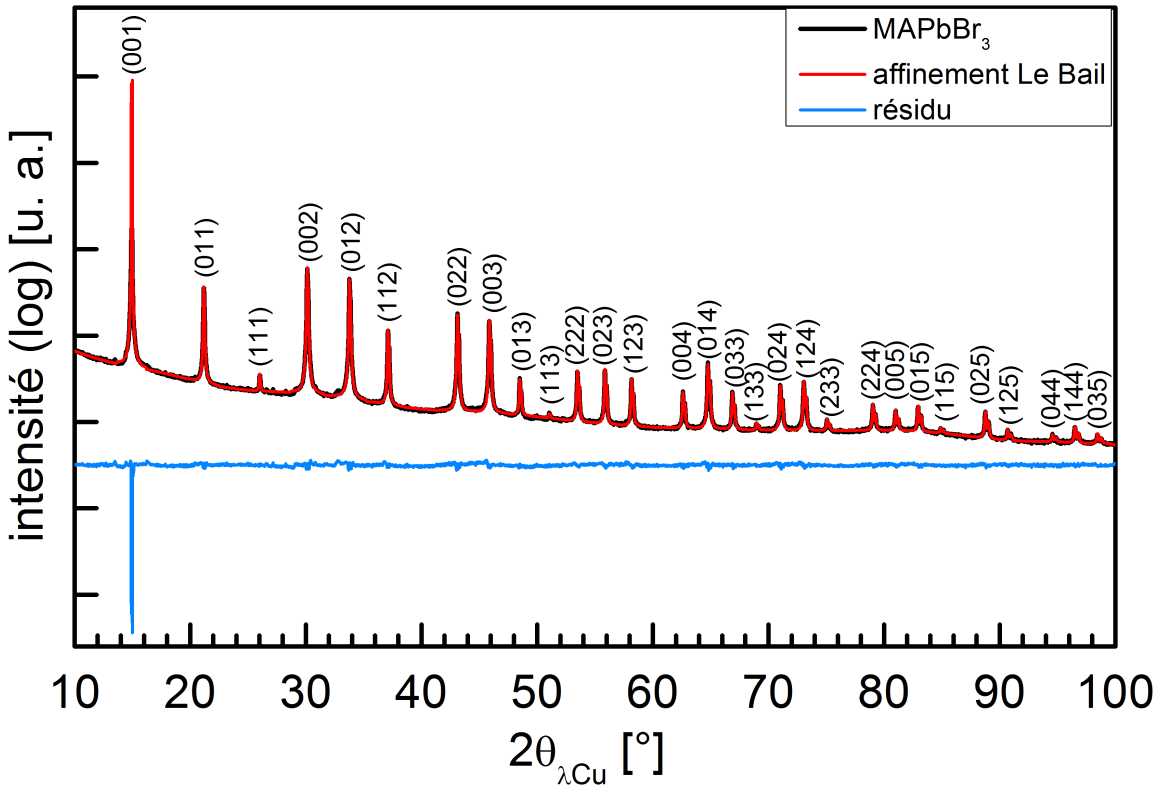

Figure 3.8. Affinement de Le Bail du diffractogramme des nanocristaux $MAPbBr_3$ synthétisés avec 40 mmol de $PbBr_2$.

Les nanocristaux $MAPbBr_3$ synthétisés dans le cadre des expériences de contrôle arborent une structure cristalline identique (Figure 3.9), confirmant que la diminution de la quantité du précurseur de Pb^{2+} lors de la synthèse n'affecte pas la structure des nanocristaux. La présence d'un pic de faible intensité à 32,8 ° ($2\theta_{\lambda Cu}$) est caractéristique du PbO_2 (ICDD 00-052-0753). Ceci peut s'expliquer par l'oxydation des nanocristaux lors du contact à l'air.

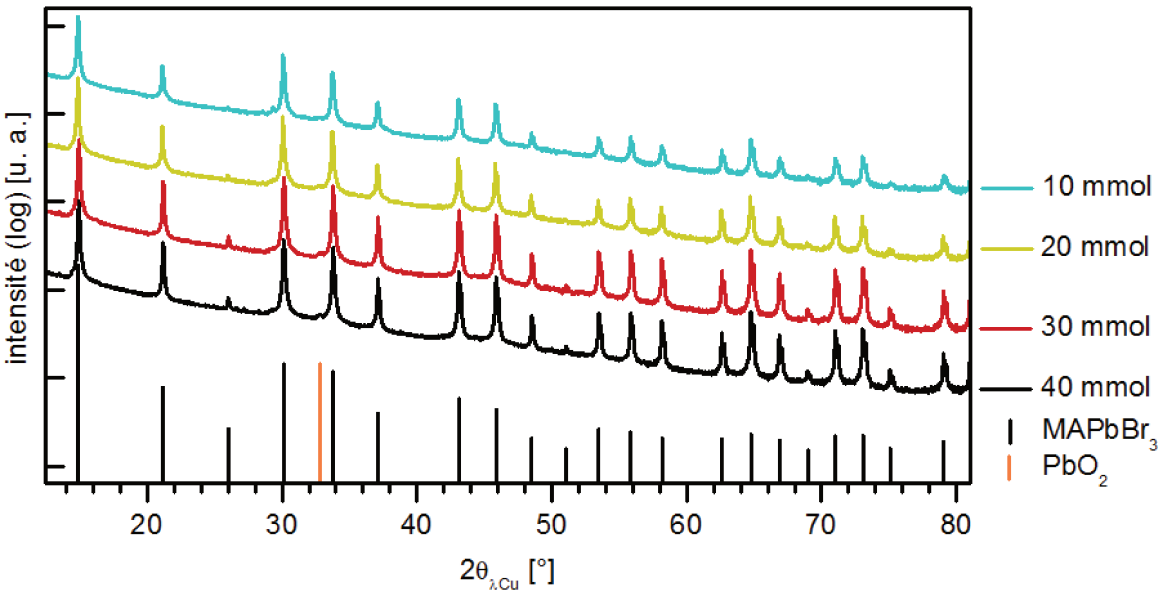

Figure 3.9. Diffractogrammes des nanocristaux hybrides $MAPbBr_3$ synthétisés à partir de 10, 20, 30 mmol (expériences de contrôle) ou 40 mmol de $PbBr_2$.

Les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ cristallisent également dans le système cubique (de groupe d'espace Pm-3m) avec des paramètres de maille identiques à ceux de $MAPbBr_3$, quelque soit le cation métallique M^{2+} et sa proportion x dans les nanocristaux (Figures 3.10, 3.11 et 3.12 et Tableau 3.2). L'addition du cation métallique M^{2+} dans les nanocristaux ne modifie donc pas le réseau cristallin de $MAPbBr_3$, ce qui est cohérent avec la faible quantité de ces cations présents dans les nanocristaux et/ou le fait qu' ils soient présents seulement en surface. On retrouve également la présence d'un pic de faible intensité caractéristique du PbO_2 pour tous les nanocristaux. Pour certains diffractogrammes, l'intensité diffractée est tellement élevée que des pics Bragg apparaissent pour la raie K_β du cuivre même si elle est en majeur partie filtrée par le dispositif de mesure. Ainsi pour les pics les plus intenses (001) et (002), on identifie aussi des pics respectivement à 13,4 et 27 ° ($2\theta_{\lambda Cu}$), marqués par les astérisques sur les diffractogrammes, correspondant à la diffraction de la raie K_β (Figures 3.10, 3.11 et 3.12). En revanche, les nanocristaux MA-Mg-25 et MA-Mg-50 sont composés d'un mélange de la phase pérovskite et d'autres phases telles que les précurseurs $PbBr_2$, $MgBr_2$ (n'ayant pas réagis) et/ou de phases intermédiaires (Figure 3.12). Or ces phases supplémentaires ne sont pas présentes dans les nanocristaux MA-Mg-75. Comme le montre la Figure 3.7l, dans ce cas des objets de plus grands et plus homogènes sont obtenus qu'avec des quantités initiales de Mg^{2+} plus faibles (x = 25, 50 %). Nous attribuons de nouveau ce comportement à l'influence des ions Mg^{2+} ou de leurs complexes formés dans la réaction sur la cinétique de croissance des nanocristaux pérovskites.

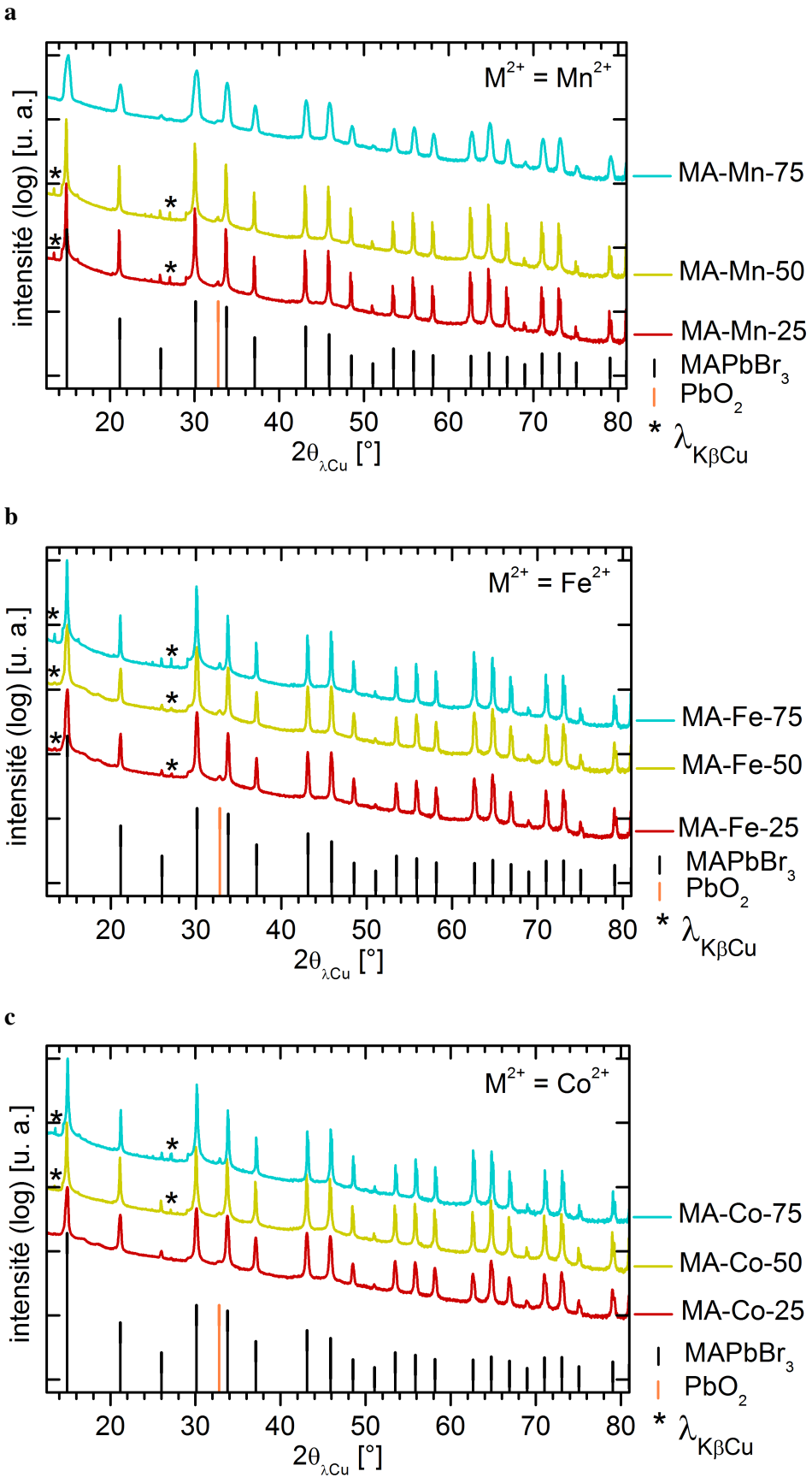

Figure 3.10. Diffractogrammes des nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ avec M = **(a)** Mn^{2+}, **(b)** Fe^{2+}, **(c)** Co^{2+} et x = 25, 50, 75 %.

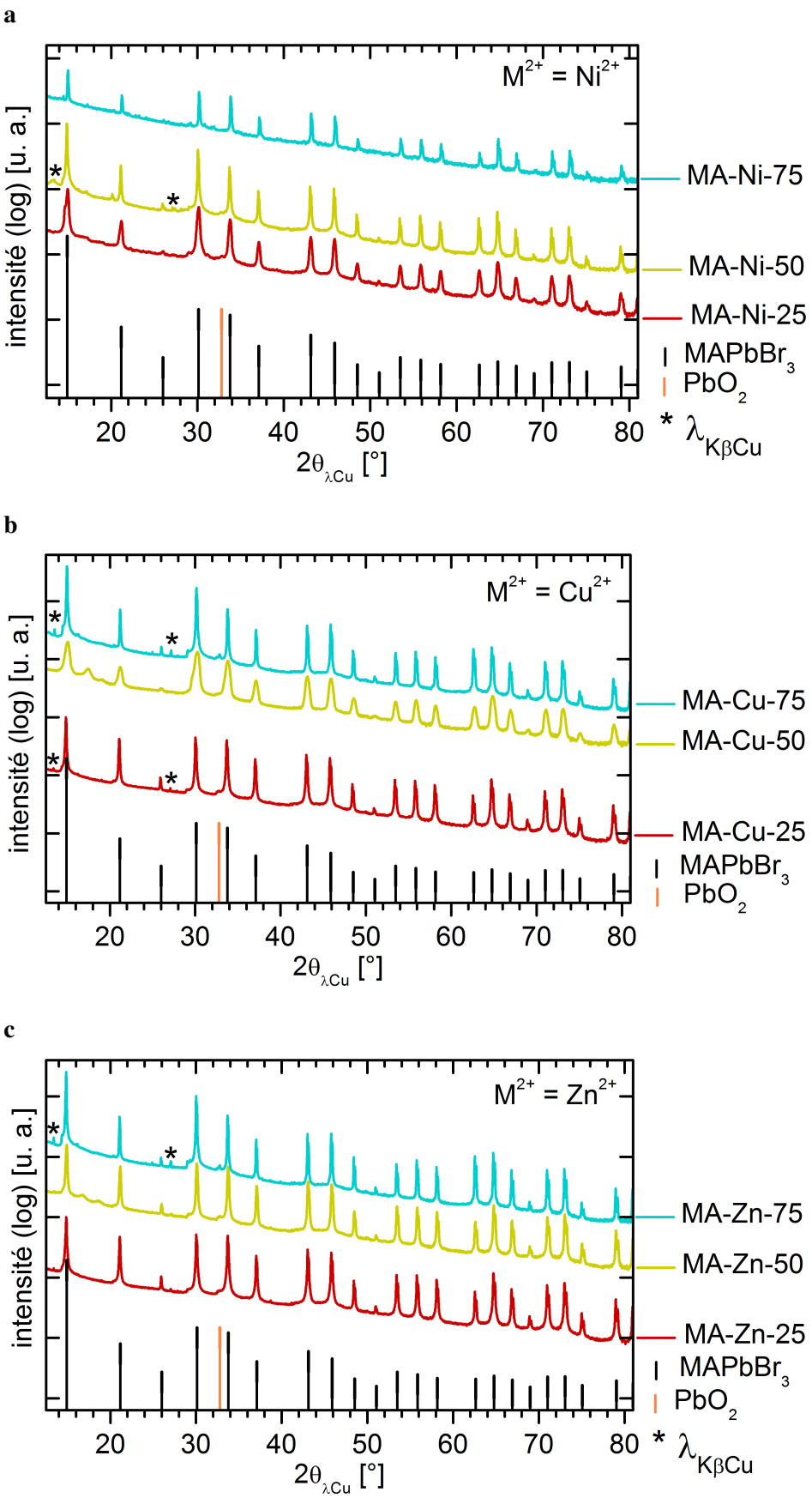

Figure 3.11. Diffractogrammes des nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ avec M^{2+} = **(a)** Ni^{2+}, **(b)** Cu^{2+} et **(c)** Zn^{2+} et x = 25, 50, 75 %.

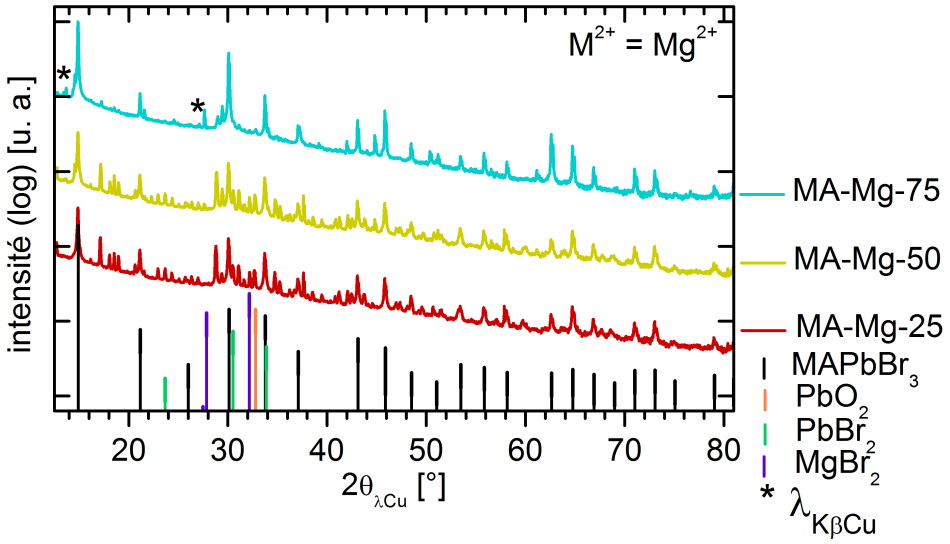

Figure 3.12. Diffractogrammes des nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ avec M^{2+} = Mg^{2+} et x = 25, 50, 75 %.

La taille moyenne des cristallites des nanocristaux a été déterminée à partir d'un affinement de Le Bail des diffractogrammes (Tableau 3.2). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les tailles des nanocristaux observées sur les images MEB (Figures 3.6 et 3.7). Sauf pour quelques compositions particulières MA-Mn-25, MA-Mn-50 (Figures 3.6a, b), MA-Co-50 (Figure 3.6h), MA-Cu-25 (Figure 3.7d) et MA-Zn-25 (Figure 3.7g) pour lesquelles la taille moyenne des cristallites déterminée à partir des diffractogrammes (> 150 nm) est nettement supérieure à la taille observée sur les images MEB des nanocristaux qui est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La taille d'une partie des nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ est du même ordre de grandeur que $MAPbBr_3$ avec des dimensions s'étendant de 20 à 100 nm environ. Pour les autres, une taille de cristallites supérieure à la résolution du diffractomètre, c'est-à-dire 150 nm, est mesurée. Aucune corrélation évidente n'apparaît entre la taille des nanocristaux et la nature et la proportion mesurée du cation métallique M^{2+}. On note cependant, que dans le cas de la proportion la plus élevée de M^{2+} utilisée dans les précurseurs (x = 75 %), des cristallites de grandes tailles (> 150 nm) sont généralement obtenus. Ces mesures des tailles des cristallites en comparaison avec les tailles des nanocristaux observées sur les images MEB peut donner une idée de la dispersion en taille. Si la taille des cristallites correspond à la taille observée des nanocristaux, on peut supposer que la dispersion en taille est plutôt faible. Dans le cas contraire, cela suggère que la dispersion en taille est large et/ou indique la présence d'un mélange de populations de nanocristaux avec des tailles caractéristiques différentes.

Tableau 3.2. Paramètres de maille et taille des cristallites des nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$, cristallisant dans un sytsème cubique de groupe d'espace Pm-3m, déterminés à partir d'un affinement de Le Bail des diffractogrammes (M^{2+} = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} et Mg^{2+} et x = 25, 50, 75 %).

Nanocristaux	**a** [Å]	**Taille des cristallites** [nm]
$MAPbBr_3$	5,931(5)	67
MA-Mn-25	5,930(5)	> 150
MA-Mn-50	5,930(5)	> 150
MA-Mn-75	5,932(5)	25
MA-Fe-25	5,930(5)	65
MA-Fe-50	5,930(5)	63
MA-Fe-75	5,930(5)	> 150
MA-Co-25	5,931(5)	53
MA-Co-50	5,930(5)	> 150
MA-Co-75	5,930(5)	> 150
MA-Ni-25	5,934(5)	39
MA-Ni-50	5,930(5)	> 150
MA-Ni-75	5,930(5)	137
MA-Cu-25	5,930(5)	> 150
MA-Cu-50	5,93(1)	21
MA-Cu-75	5,935(5)	> 150
MA-Zn-25	5,931(5)	> 150
MA-Zn-50	5,931(5)	97
MA-Zn-75	5,930(5)	> 150
MA-Mg-25	5,929(5)	95
MA-Mg-50	5,930(5)	93
MA-Mg-75	5,928(5)	> 150

Absorption et photoluminescence Les nanocristaux $MAPbBr_3$ sont caractérisés par un pic excitonique à 524 nm, visible comme un épaulement dans le spectre d'absorption et un pic de PL à 531 nm avec une largeur à mi-hauteur de 30 nm, pareillement pour les nanocristaux obtenus lors des expériences de contrôle (Figure 3.13a). La ligne de base inclinée dans les spectres d'absorption est due à la diffusion de la lumière. À cause de leur grande taille les nanocristaux ont tendance à former des agrégats. Les pics d'absorption et de PL sont décalés d'environ 10 nm vers le rouge en comparaison avec des valeurs reportées par Huang et coll. pour des nanocristaux $MAPbBr_3$ ayant une taille de 3,6 nm. Ce décalage est attribuable aux dimensions des particules synthétisées ici (67 nm), largement plus grandes que le rayon de Bohr de l'exciton de 4,4 nm[180]. Contrairement aux nanocristaux de Huang et coll., les nôtres ne sont donc pas dans le régime de confinement quantique. Ces propriétés optiques sont également préservées lorsque Pb^{2+} est partiellement remplacé par Co^{2+} ou Zn^{2+} pendant la synthèse quelque soit le taux de substitution (Figures 3.13d, 3.13g). Les autres nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ avec un mélange de cations métalliques (M^{2+} = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} et Mg^{2+}) présentent des propriétés d'absorption et de PL légèrement modifiées par rapport aux nanocristaux de référence $MAPbBr_3$ (Figure 3.13). Les pics d'absorption et

de PL sont décalés au maximum de 10 nm vers le rouge avec Fe^{2+} (Figure 3.13c) ou vers le bleu avec Ni^{2+} (Figure 3.13e) par rapport à ceux de $MAPbBr_3$ mais la largeur à mi-hauteur du pic de PL des nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ reste constante ou s'accroît de quelques nanomètres. Ces observations sont en accord avec une précédente étude sur des couches minces, rapportant que la position des pics d'absorption et de PL est décalée au plus de 5 nm et 20 nm respectivement, lorsque le Pb^{2+} est substitué jusqu'à 10 % mol par des cations divalents (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}) dans $MAPbI_3$ [124]. Cependant nous ne pouvons pas exclure que la substitution décale conjointement les niveaux des orbitales la plus haute occupée et la plus basse vacante, comme observé dans le cas de couches minces $MAPb_{1-x}Co_xBr_3$ [124]. Dans un seul cas, avec MA-Mg-75, le pic de PL disparait totalement (Figure 3.13h). Pour certaines compositions particulières avec Mn^{2+} et Zn^{2+} un épaulement du pic de PL est observé à 500 nm avec x croissant (Figures 3.13b, 3.13g), pouvant témoigner de la présence d'une autre population de nanocristaux de différente forme ou de plus petite taille par exemple. Nous observons en effet un mélange de différentes tailles et de formes sur les images MEB avec Mn^{2+} (Figures 3.6b et c) et Zn^{2+} (Figure 3.7h). Par ailleurs, il a été rapporté que l'ajout de Mn^{2+} donne une double émission dans le cas de nanocristaux $CsPbCl_3$ dopés avec Mn^{2+} [129]. Dans notre cas, le transfert d'énergie de l'hôte photoexcité vers le dopant n'est pas possible car les spectres d'absorption et d'émission de $MAPbBr_3$ sont trop décalés vers le rouge comparé à $CsPbCl_3$ et aux niveaux de Mn^{2+}. On remarque également l'apparition d'un second pic de PL à 460 nm avec x croissant pour les nanocristaux avec Cu^{2+} et Fe^{2+} (Figures 3.13f, 3.13c). Dans le cas des nanocristaux $CsPbBr_3$ dopés avec 0,2 % d'Al^{3+}, un comportement similaire a été observé : décalage du pic de PL à 456 nm [181]. Dans notre cas, la présence de deux pics indique un mélange de deux espèces : des nanocristaux $CsPbBr_3$ (pic à 531 nm) et des nanocristaux dopés avec du Cu^{2+} ou Fe^{2+} (pic à 460 nm). Des simulations numériques seront nécessaires pour déterminer la structure électronique dans ces cas.

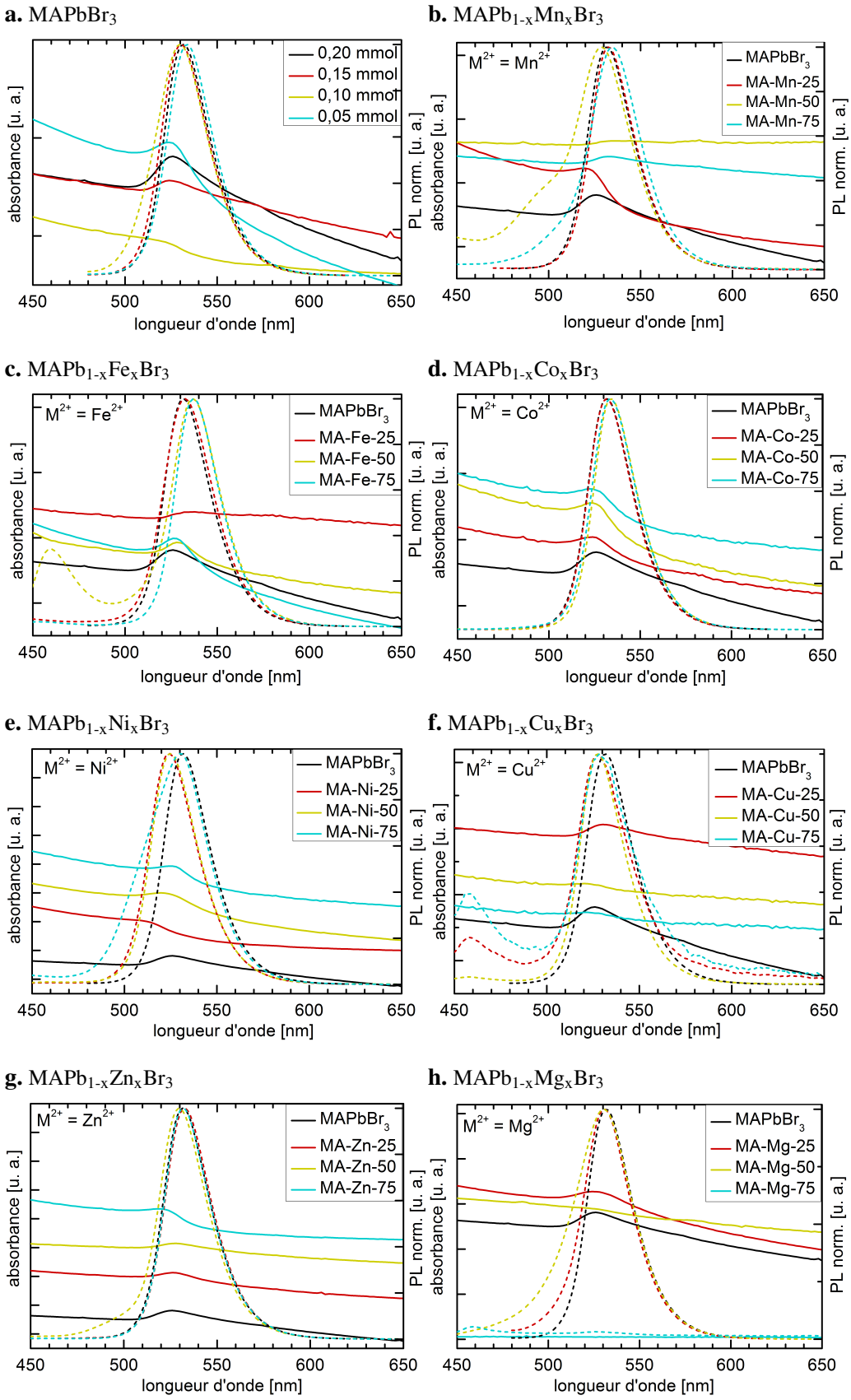

Figure 3.13. Spectres d'absorbance (courbes en traits pleins) et PL ($\lambda_{excitation}$ = 400 nm, courbes en pointillés) des nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ avec M^{2+} = **(a)** Pb^{2+}, **(b)** Mn^{2+}, **(c)** Fe^{2+}, **(d)** Co^{2+}, **(e)** Ni^{2+}, **(f)** Cu^{2+}, **(g)** Zn^{2+}, **(h)** Mg^{2+} et x = 25, 50, 75 %

En conclusion de cette partie, le criblage de cations métalliques bivalents pour remplacer le Pb^{2+} dans des nanocristaux $MAPbBr_3$ a mis en évidence que la substitution partielle du Pb^{2+} est possible mais restreinte. Jusqu'à 7 % du Pb^{2+} ont été substitués par des métaux de transition ou alcalino-terreux en les introduisant à hauteur de 75 % dans les précurseurs. En accord avec le modèle de prédiction, la structure pérovskite 3D est conservée pour les nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$. Par contre, des différences notables sont observées au niveau de la morphologie et de la taille des particules en fonction de la quantité et de la nature du cation métallique ajoutés. L'absorption et la PL des nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ sont légèrement modifiées par rapport à $MAPbBr_3$ mais il n'est pas possible d'exclure des changements plus profonds relatifs aux niveaux d'énergies. Dans le cas des nanocristaux synthétisés avec une proportion élevée de Cu^{2+} et Fe^{2+} (x = 75 %), l'apparition d'un deuxième pic de PL à 460 nm témoigne d'une modification de la structure électronique dû au dopage. Dans les autres exemples, les changements morphologiques observés et les analyses par rayons X semblent davantage montrer que les nouveaux cations métalliques introduits sont présents à la surface des particules et non à l'intérieur de la maille cristalline. Des caractérisations supplémentaires seront nécessaires pour déterminer la localisation des cations métalliques dans les nanocristaux.

3.3.2 Nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xX_3$

3.3.2.1 $CsPb_{1-x}M_xBr_3$

L'étude du remplacement du Pb^{2+} a été par la suite étendue aux nanocristaux inorganiques synthétisés par injection à chaud. En effet, ce type de synthèse permet d'obtenir des nanocristaux plus homogènes en taille, morphologie et phase cristalline. De plus, en remplaçant le cation organique MA^+ par le cation inorganique Cs^+, on espère obtenir des composés plus stables. Comme la mise en place de cette synthèse demande plus de temps que la méthode par reprécipitation employée pour les nanocristaux hybrides, un nombre de cations plus restreints a été sélectionné pour la substitution partielle du Pb^{2+}. Ainsi, le choix des substituants au Pb^{2+} s'est porté sur les cations Mg^{2+} et Zn^{2+}. En effet, d'après les calculs théoriques réalisés par Filip et coll., les matériaux massifs $CsMgX_3$ et $CsZnX_3$ ont une largeur de bande interdite qui peut être modulée en fonction de l'halogène X entre 1,7 et 2,5 eV pour $CsMgX_3$ et entre 0,8 et 1,6 eV pour $CsZnX_3$ [182]. Pour des raisons de faible stabilité des pérovskites à base d'iodure de plomb, nous avons choisi de synthétiser les nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ à base de bromure de plomb.

Les nanocristaux pérovskites inorganiques sont préparés par injection à chaud selon le protocole développé par Protesescu et coll.[60] pour la synthèse de $CsPbBr_3$. Cette méthode, conduite sous atmosphère inerte, consiste en la précipitation contrôlée des ions Cs^+, Pb^{2+} et Br^- sous la forme de nanocristaux $CsPbBr_3$ en faisant réagir à 180 °C l'oléate de césium avec $PbBr_2$ dans un solvant à haut point d'ébullition, l'octadécène. Un mélange équivolumique de ligands organiques, acide oléique et oleylamine, est ajouté dans le solvant afin de solubiliser PbX_2 et de stabiliser colloïdalement les nanocristaux formés. Pour la synthèse de $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ le $PbBr_2$ a été substitué partiellement à hauteur de 25, 50 et 75 % mol avec $MgBr_2$ ou $ZnBr_2$. La quantité de ligands a également été adaptée en fonction des précurseurs,

pour qu'ils se dissolvent totalement dans le milieu réactionnel (cf. Annexe D.2). Par la suite, les nanocristaux $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ sont aussi nommés tels que Cs-M-x [%].

Composition élémentaire À l'instar des nanocristaux hybrides, la quantité réelle x du substituant M^{2+} ($_{edx}$) dans les nanocristaux $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ est inférieure à leur proportion nominale x, mais tend à augmenter lorsque x augmente (Tableau 3.3). Les nanocristaux contiennent jusqu'à 21 % des cations métalliques Mg^{2+}. Le précurseur du cation métallique Mg^{2+} a donc été ajouté seulement 3 fois en excès pour atteindre ce taux de substitution contre environ 10 fois pour les nanocristaux hybrides. Néanmoins l'excès du précurseur du cation métallique substituant Pb^{2+} est essentiel pour former des nanocristaux mixtes. Avec Mg^{2+}, il est possible de substituer 3 fois plus de Pb^{2+} dans les nanocristaux inorganiques comparés aux hybrides en utilisant des proportions identiques des précurseurs. En revanche avec Zn^{2+}, la substitution est identique dans les nanocristaux inorganiques et hybrides, soit au maximum x_{edx} = 4 %. Contrairement aux nanocristaux hybrides, les barres d'erreurs sur les valeurs de x déterminées par EDX n'augmentent pas avec la valeur de x dans les précurseurs, ce qui témoigne d'une meilleure homogénéité dans la composition des nanoparticules. D'après les considérations géométriques, la substitution partielle du Pb^{2+} jusqu'à environ 50 % avec Mg^{2+} et Zn^{2+} serait possible (Figure 3.2). Or on constate que la substitution atteint 21 % au maximum. Ceci pourrait être dû à la plus faible réactivité des halogénures de métaux MBr_2 par rapport à $PbBr_2$ ou à la coordination des ions Mg^{2+} et Zn^{2+} dans les précurseurs. Or Mg^{2+} comme Pb^{2+} adopte une géométrie de coordination octaédrique alors que Zn^{2+} adopte une géométrie de coordination tétraédrique.

Tableau 3.3. Proportions réelles x déterminées par EDX du cation M^{2+} (x_{edx}) dans les nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ (M^{2+} = Zn^{2+} ; Mg^{2+}) en fonction des proportions initiales x du précurseur MBr_2 (x = 25, 50, 75 %). Les incertitudes sont déterminées par l'écart type de 5 mesures de x_{edx} en différents points individuels de l'échantillon.

M	**x = 25 %**	**x = 50 %**	**x = 75 %**
Zn	**2**±1	**3**±1	**1**±1
Mg	**12**±4	**16** ±7	**21** ±6

Morphologie Les nanocristaux avec un mélange de cations métalliques, observés par MEB, conservent la morphologie cubique des nanocristaux $CsPbBr_3$ ainsi que leur taille d'une quinzaine de nanomètres avec une faible dispersion (Figures 3.14 et 3.15) contrairement aux particules analogues hybrides. En revanche pour Cs-Mg-75, on identifie deux populations différentes : des particules cubiques d'environ 7 nm de côté, caractéristiques de $CsPbBr_3$, et des particules plutôt sphériques d'environ 15 nm de diamètre (Figure 3.14d) qui témoigne de la présence d'une autre phase.

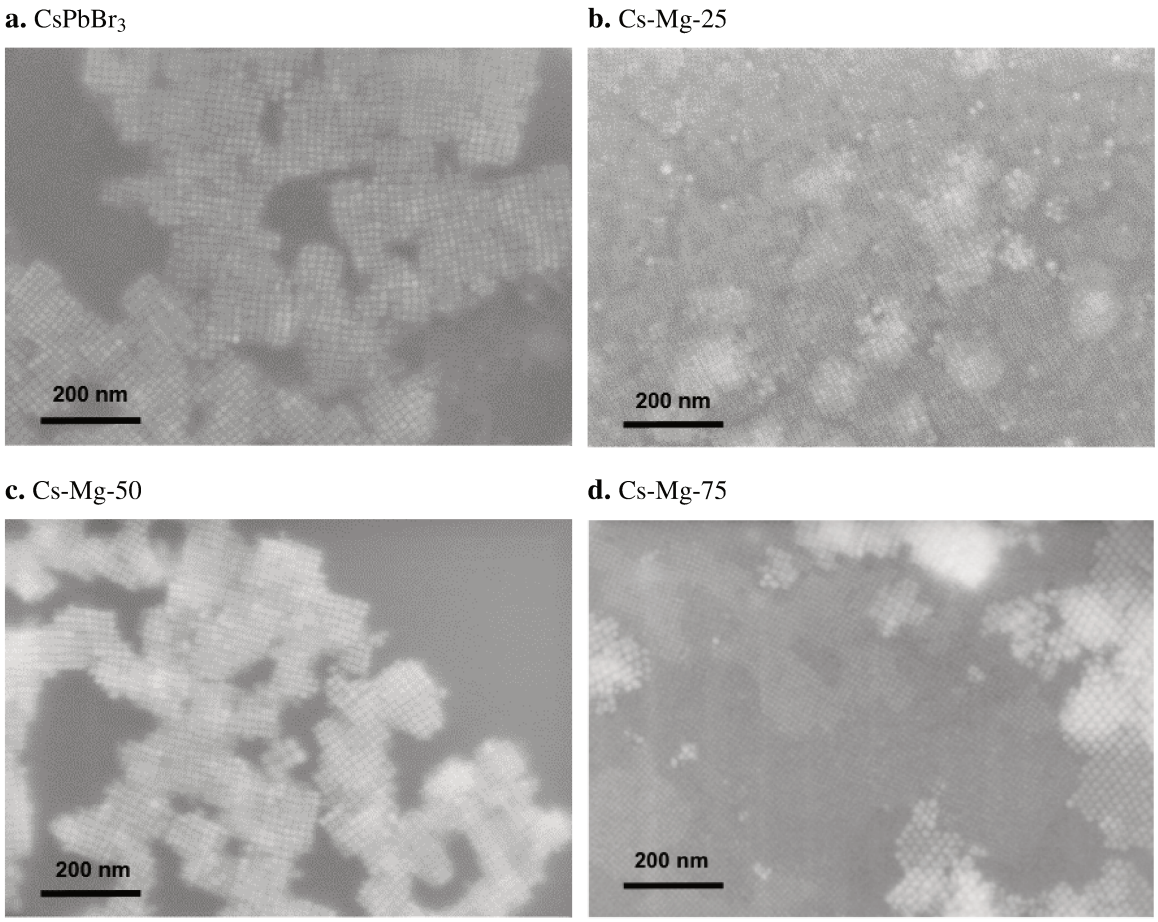

Figure 3.14. Images MEB des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}Mg_xBr_3$ avec x = 25, 50, 75 %.

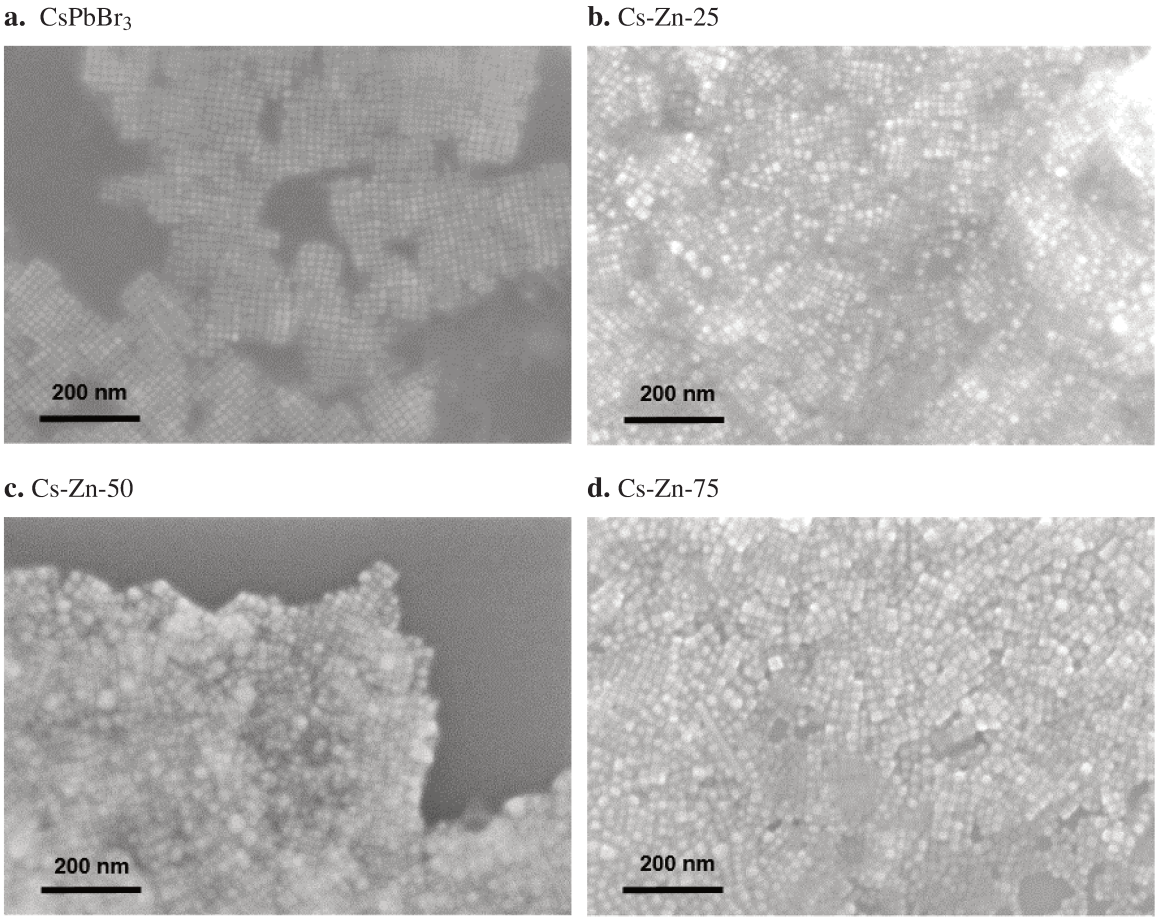

Figure 3.15. Images MEB des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}Zn_xBr_3$ avec x = 25, 50 ou 75 %

Structure cristalline Les nanocristaux $CsPbBr_3$ synthétisés cristallisent à température ambiante dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pnma (ICDD 04-014-9676), dont les paramètres de maille déterminés à partir d'un affinement de Le Bail sont a = 8,27(2) Å, b = 11,76(3) Å et c = 8,22(2) Å (Figure 3.16). Avec ce même affinement, la taille des cristallites est estimée à 20 nm, similaire à la taille des nanocristaux déterminée à partir des images MEB (Figure 3.14a). Les nanocristaux Cs-Mg-25, Cs-Mg-50, Cs-Zn-25, Cs-Zn-50 et Cs-Zn-75 cristallisent également dans un réseau cristallin de groupe d'espace Pnma comme $CsPbBr_3$ (Figure 3.17) avec des paramètres de maille équivalents (Tableau 3.4). Ce résultat est cohérent avec la substitution du Pb^{2+} en faibles quantités dans les nanocristaux, ce qui n'altère pas le réseau cristallin de $CsPbBr_3$. Par ailleurs, la taille des cristallites de ces nanocristaux a été estimée par un affinement de Le Bail entre 15 et 20 nm (Tableau 3.4) ce qui est en accord avec la taille des nanocristaux observée sur les images MEB (Figures 3.14 et 3.15).

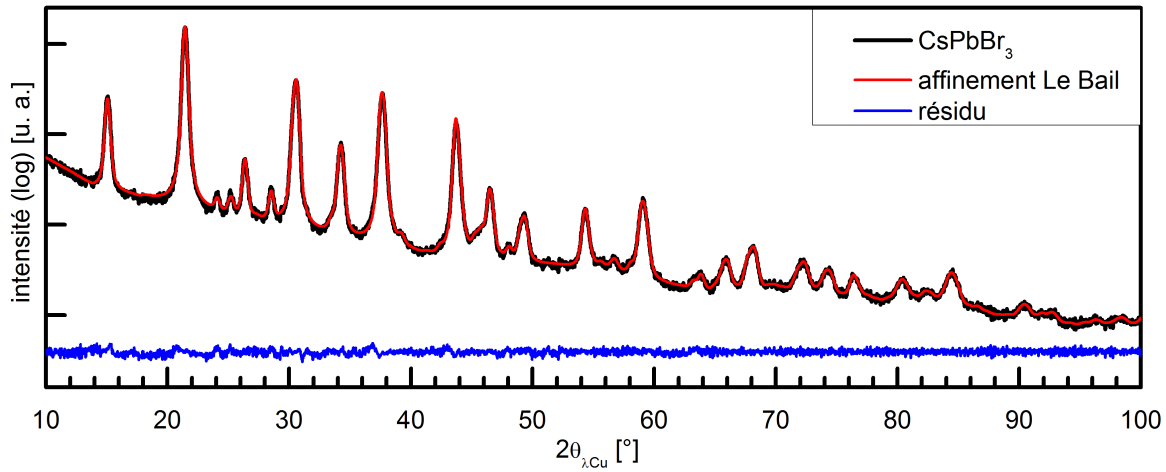

Figure 3.16. Diffractogramme et affinement de Le Bail des nanocristaux inorganiques $CsPbBr_3$.

Tableau 3.4. Paramètres de maille et taille des cristallites des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xBr_3$, cristallisant dans un sytsème orthorhombique de groupe d'espace Pnma, déterminés à partir d'un affinement de Le Bail des diffractogrammes (M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+} et x = 25, 50, 75 %).

Nanocristaux	**a** [Å]	**b** [Å]	**c** [Å]	**Taille des cristallites** [nm]
$CsPbBr_3$	8,27(2)	11,76(2)	8,22(2)	20
Cs-Mg-25$_3$	8,27(3)	11,76(3)	8,23(2)	15
Cs-Mg-50	8,28(5)	11,77(5)	8,23(5)	15
Cs-Zn-25	8,28(2)	11,76(3)	8,23(2)	13
Cs-Zn-50	8,26(4)	11,76(3)	8,22(3)	16
Cs-Zn-75	8,26(3)	11,76(3)	8,23(3)	18

Pour les nanocristaux Cs-Mg-50, en plus de la phase pérovskite orthorhombique, une phase supplémentaire mais minoritaire caractéristique de la phase trigonale R-3c de Cs_4PbBr_6 (ICDD 04-014-8071) est également identifiée. En remplaçant davantage de Pb^{2+} par du Mg^{2+} (x = 75 %), la phase Cs_4PbBr_6 devient alors majoritaire dans les nanocristaux (Figure 3.17a) mais avec une cristallinité plus faible que pour les nanocristaux préparés avec x = 50 %, probablement causée par la présence d'une phase amorphe. Ainsi les nanocristaux sphériques observés sur les images MEB (Figure 3.14d) sont caractéristiques de Cs_4PbBr_6. Par contre la phase $CsPbBr_3$ n'est pas identifiée sur le diffractogramme (Figure 3.17a) bien que l'on observe des particules cubiques sur les images MEB (Figure 3.14d). La formation de la phase Cs_4PbBr_6 est généralement prédominante lorsque la synthèse de nanocristaux est réalisée à plus basse température vers 100 °C[183]. Or ici toutes les synthèses ont été réalisées à la température de 180 °C pour laquelle la phase $CsPbBr_3$ est en principe largement dominante. L'incorporation grandissante du Mg^{2+} à la place du Pb^{2+} dans les nanocristaux ou la quantité initiale x du précurseur de Mg pourrait alors être à l'origine de la formation de Cs_4PbBr_6.

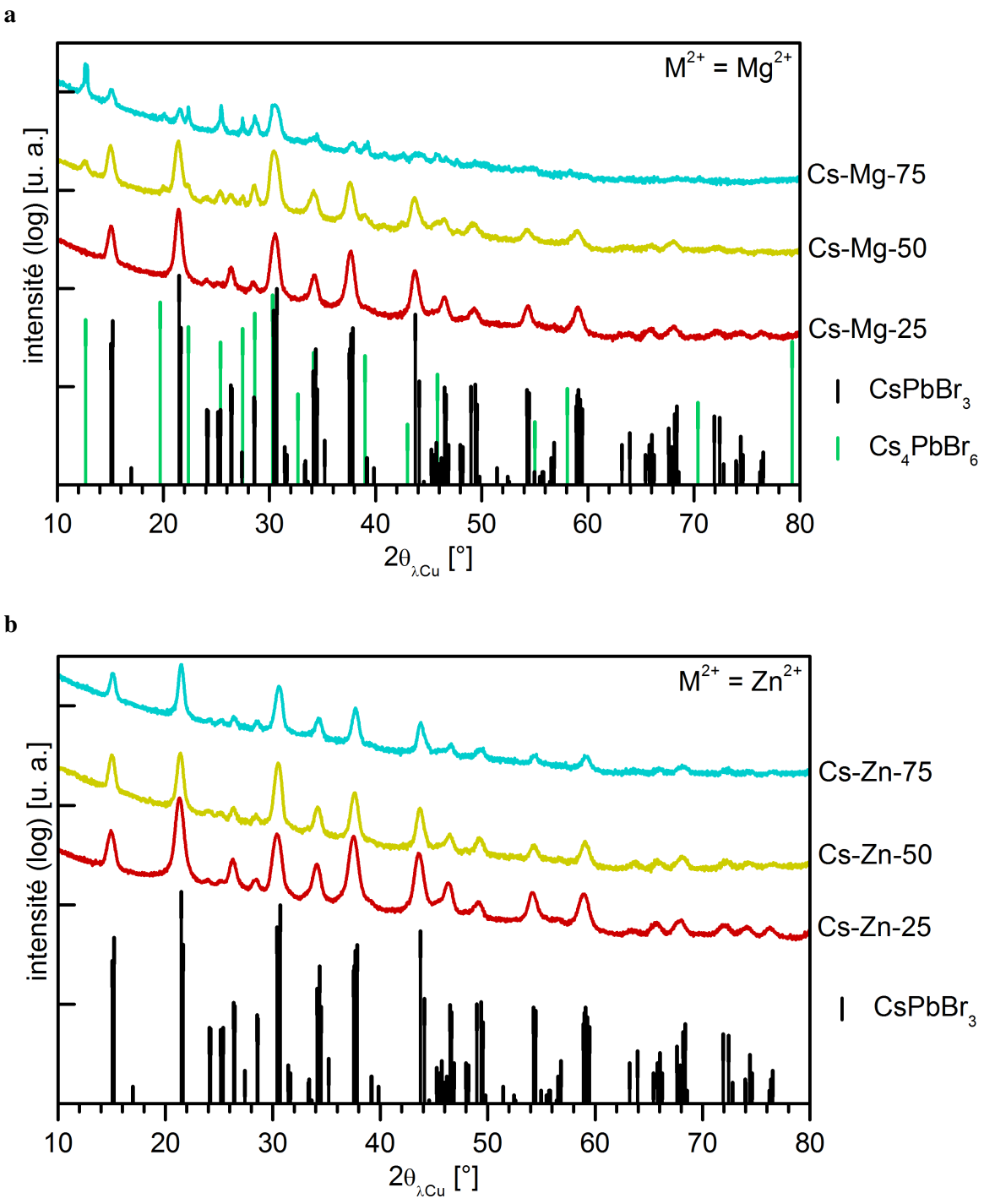

Figure 3.17. Diffractogrammes des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ avec M = **(a)** Mg^{2+} et **(b)** Zn^{2+} et x = 25, 50, 75 %.

Absorption et photoluminescence Les nanocristaux $CsPbBr_3$ sont caractérisés par un pic d'absorption à 505 nm et un pic de PL à 510 nm comme mentionné dans la littérature[60]. Les nanocristaux $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ (M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}) présentent des propriétés d'absorption et de PL très similaires à celles de $CsPbBr_3$ quelque soit M^{2+} et x (Figure 3.18). Avec l'incorporation de Mg^{2+}, les pics d'absorption et de PL sont à la même position pour x = 25, 50 %

mais sont décalés de 10 nm vers le bleu pour x = 75 % par rapport à ceux de $CsPbBr_3$ (Figure 3.18a). La présence de ce pic à 495 nm est attribué aux nanocristaux de $CsPbBr_3$ puisque la phase Cs_4PbBr_6 est optiquement inactive[183]. Le décalage de 10 nm vers le bleu (par rapport aux nanocristaux préparés avec x = 25, 50 %) est dû au confinement quantique puisque la taille des nanocristaux $CsPbBr_3$ est égale au rayon de Bohr de estimé à 7 nm[60]. De plus la largeur à mi-hauteur du pic de PL diminue de 5 nm lorsque Mg^{2+} est ajouté. Avec Zn^{2+}, les propriétés optiques sont identiques à celles de $CsPbBr_3$ mais avec une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de PL passant de 35 à 25 nm. Or il est montré dans la littérature, que des nanocristaux $CsPb_{1-x}Zn_xBr_3$ présentent un pic d'absorption et de PL considérablement décalés de 50 nm vers le bleu pour x = 5 %[125]. Dans le cas de la publication, les cations Zn^{2+} ont été introduits dans la maille cristalline changeant la composition des nanocristaux $CsPbBr_3$ pour former un alliage et ainsi leur structure électronique, ce qui ne semble pas le cas ici puisque l'on observe les même propriétés que $CsPbBr_3$.

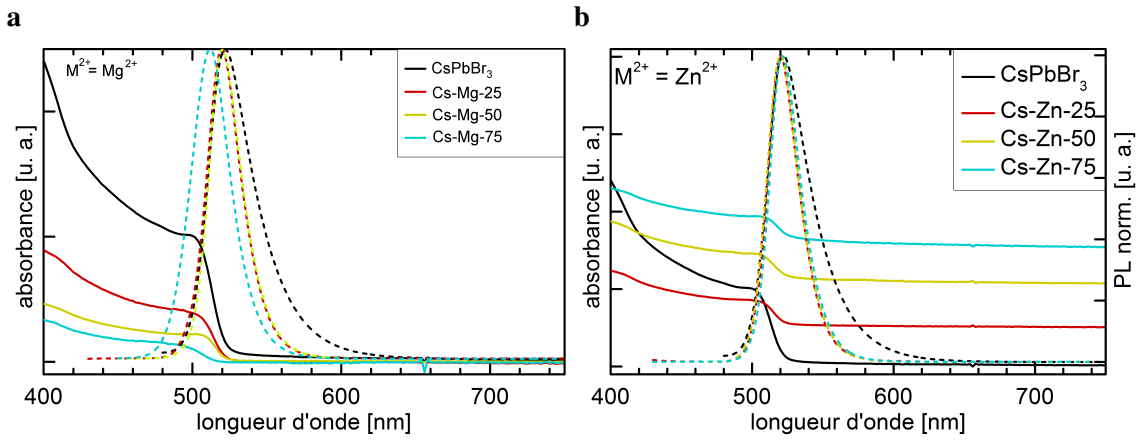

Figure 3.18. Spectres d'absorption (courbes en trait pleins) et de PL ($\lambda_{excitation}$ = 400 nm, courbes en pointillés) des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ avec M = **(a)** Mg^{2+}, **(b)** Zn^{2+} et x = 25, 50, 75 %.

La substitution partielle du Pb^{2+} dans les nanocristaux inorganiques $CsPbBr_3$ a permis d'obtenir des nanoparticules homogènes en taille et en morphologie, contrairement aux nanocristaux homologues hybrides. En utilisant les mêmes proportions des précurseurs de cations métalliques que pour la synthèse des nanocristaux hybrides, le Pb^{2+} est remplacé jusqu'à 16 % avec M^{2+} = Mg^{2+} dans les nanocristaux $CsPbBr_3$, soit environ 2 fois plus que dans les nanocristaux hybrides. Le cation Zn^{2+} substitue autant de Pb^{2+} dans les nanocristaux hybrides et inorganiques soit 4 %. Les nanocristaux $CsPb_{1-x}MxBr_3$ conservent les propriétés morphologiques, structurales et optiques caractéristiques de $CsPbBr_3$. Comme mentionné dans la partie précédente, nous ne pouvons pas exclure des changements relatifs aux niveaux d'énergie. Pour les nanocristaux à base de Mg^{2+} synthétisés avec la proportion de précurseur x = 75 %, on obtient la phase Cs_4PbBr_6 généralement formée à basse température. Cette phase ne présente cependant pas d'intérêt pour des applications dans le domaine du visible.

3.3.2.2 $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$

Le cation Sr^{2+} a également été sélectionné pour remplacer le Pb^{2+}. En effet, c'est le seul élément qui satisfait à la fois le facteur de Goldschmidt et le facteur octaédrique pour former des pérovskites halogénées 3D sans plomb du type $ASrX_3$ (avec $A^+ = Cs^+$, MA^+ et $X^- = Br^-$, I^-) puisque le rayon ionique de Sr^{2+} est très similaire à celui du Pb^{2+}. Pour le remplacement partiel du Pb^{2+} par le Sr^{2+}, nous avons choisi de synthétiser des nanocristaux avec l'iode puisque les pérovskites à base d'iodure de métaux ont une largeur de bande interdite plus faible que celles à base de bromure et donc sont plus intéressantes pour obtenir un matériau dont la largeur de bande interdite se situe dans le domaine du visible. Cependant $CsPbI_3$ est connu pour être instable dans sa phase (α) cubique, dite phase noire, avec une largeur de bande interdite de 1,7 eV. La phase cubique se transforme rapidement à température et conditions ambiantes en phase orthorhombique (δ), phase jaune, dont la largeur de bande interdite égale à 2,8 eV est trop élevée pour une application dans les cellules photovoltaïques[36,184]. En substituant partiellement le Pb^{2+} avec Sr^{2+}, on pourrait envisager de stabiliser $CsPbI_3$ dans la phase cubique.

Les nanocristaux pérovskites inorganiques $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ ont été préparés par injection à chaud selon[60] de la même façon que les nanocristaux $CsPb_{1-x}M_xBr_3$. Comme pour les nanocristaux à base de bromure, la quantité réelle x de Sr^{2+} (x_{edx}) introduite dans les nanocristaux $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ est inférieure à la quantité initiale x de Sr^{2+} utilisée dans les précurseurs mais tend à augmenter lorsque x augmente (Tableau 3.5). Les nanocristaux contiennent jusqu'à 22 % de Sr^{2+} (x = 50 %). On observe de larges incertitudes sur les valeurs de x_{edx} pour x = 50, 75 %, traduisant une inhomogénéité dans la composition des nanocristaux. D'après les considérations géométriques, la substitution totale du Pb^{2+} par le Sr^{2+} est possible. Or on constate que la substitution atteint au maximum 22 %. Ringwood introduit une modification aux règles empiriques de substitution de Goldschmidt, en mentionnant que l'électronégativité et par conséquent la nature de la liaison est un paramètre important pour la substitution[185]. Cela expliquerait pourquoi des ions qui ont la même taille et la même charge, ne peuvent pas se substituer l'un et l'autre comme avec Pb^{2+} et Sr^{2+}. Une autre explication possible est la géométrie de coordination des ions Pb^{2+} et Sr^{2+}qui est différentes dans MI_2 (octaédrique pour Pb^{2+} et nombre de coordination égal à 7 pour Sr^{2+}).

Tableau 3.5. Proportions réelles x_{EDX}, déterminées par EDX, du cation Sr^{2+} dans les nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ en fonction des proportions initiales x du précurseur SrI_2 (x = 25, 50 ou 75 %). Les incertitudes sont déterminées par l'écart type de 5 mesures de x en différents points individuels de l'échantillon.

M	x = 25 %	x = 50 %	x = 75 %
Sr	2±4	22±14	20±14

Les nanocristaux $CsPbI_3$ sont des nanocubes d'environ 15 nm de côté avec une faible dispersion en taille (Figure 3.19a). Lorsque Pb^{2+} est substitué en petite quantité par Sr^{2+} x = 0,02 (x_{ini} = 0,25), les nanocristaux arborent la même forme cubique avec une dimension d'environ 20 nm (Figure 3.19b). Les nanocubes $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ sont déformés et de plus grandes taille (30 nm) pour x = 0,22 (x_{ini} = 0,50) (Figure 3.19c). Pour x_{ini} = 0,75, des nanocristaux

cubiques et sphériques sont formés avec des dimensions caractéristiques de 15 nm. La morphologie et les dimensions des nanocristaux $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ est moins bien contrôlée que pour les nanocristaux $CsPb_{1-x}Mg_xBr_3$.

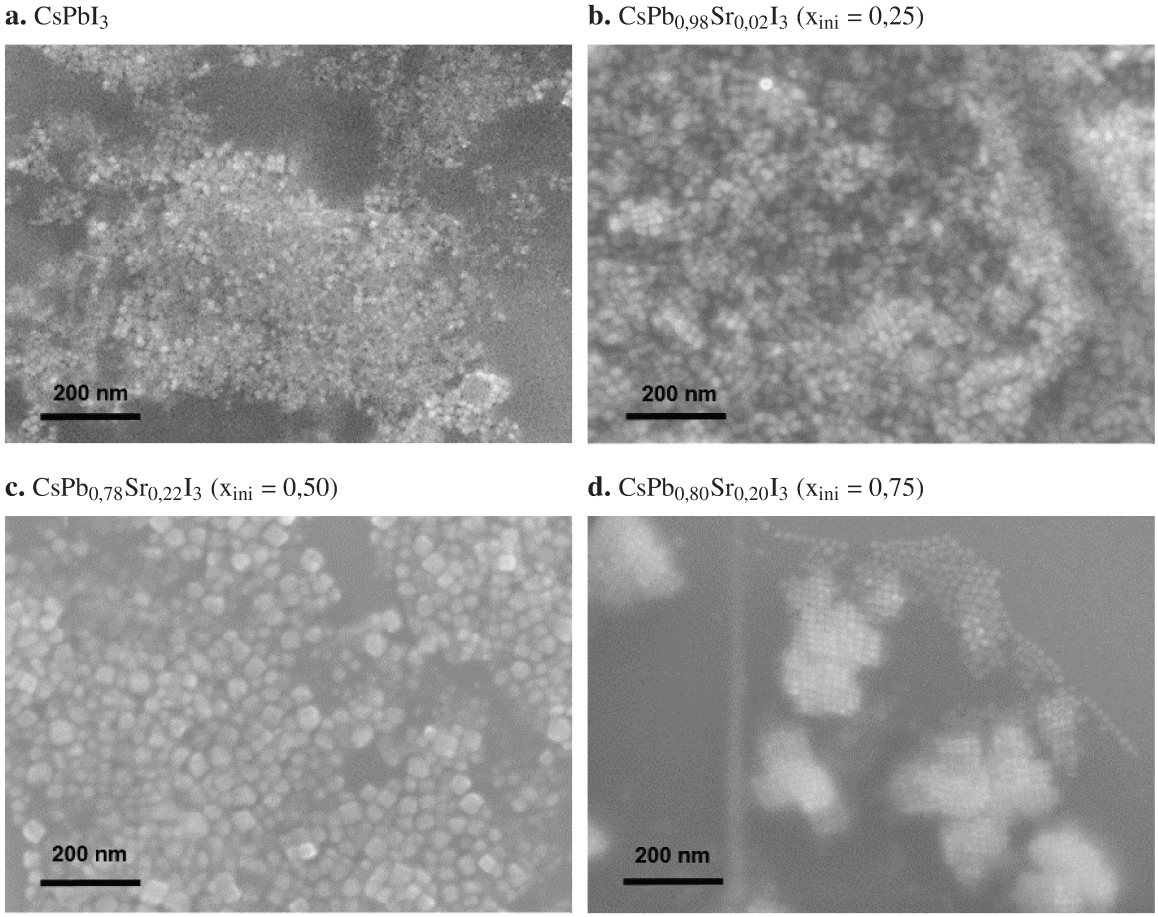

Figure 3.19. Images MEB des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ avec x = 25, 50 ou 75 %.

Les nanocristaux $CsPbI_3$ synthétisés présentent une structure orthorhombique à température ambiante de groupe d'espace Pnma (ICDD 04-016-2300), caractéristique de la phase jaune de $CsPbI_3$, et dont les paramètres de maille déterminés par affinement de Lebail sont a = 10,46(2) Å, b = 4,80(1) Å et c = 17,77(2) Å (Figure 3.20). Lorsque Pb^{2+} est remplacé à hauteur de x = 0,02 (x_{ini} = 0,25) par Sr^{2+}, les nanocristaux conservent la même structure (Figure 3.21) avec des paramètres de maille similaires (Tableau 3.6). La taille des cristallites de ces composés est 2 à 3 fois supérieure à la taille des nanocristaux observés au MEB (Figures 3.19a et 3.19b). Pour x = 0,22 (x_{ini} = 0,50), les nanocristaux présentent un mélange de la phase pérovskite et d'autres phases. Pour les nanoristaux, préparés avec x_{ini} = 0,75 (x = 0,20), la phase trigonale Cs_4PbI_6 est formée, dont les paramètres de maille déterminés par un affinement de Lebail sont a = b = 14,64(9) Å et c = 18,25(8) Å. Cette phase correspond aux nanocristaux sphériques observés sur les images MEB (Figure 3.19d). La taille des cristallites estimée à 15 nm à partir du diffractogramme coïncide avec les dimensions des particules. Comme avec les nanocristaux à base de bromure de magnésium synthétisés à

partir de x_{ini} = 0,75, la phase Cs_4PbX_6 est formée lorsque le précurseur de métal MX_2 est 3 fois plus importante que celle de PbX_2.

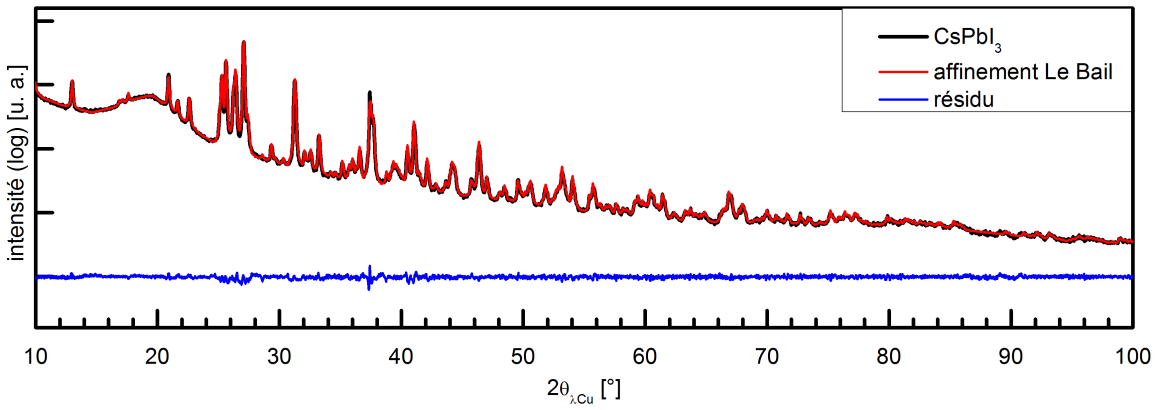

Figure 3.20. Diffractogramme et affinement de Le Bail des nanocristaux inorganiques $CsPbBr_3$.

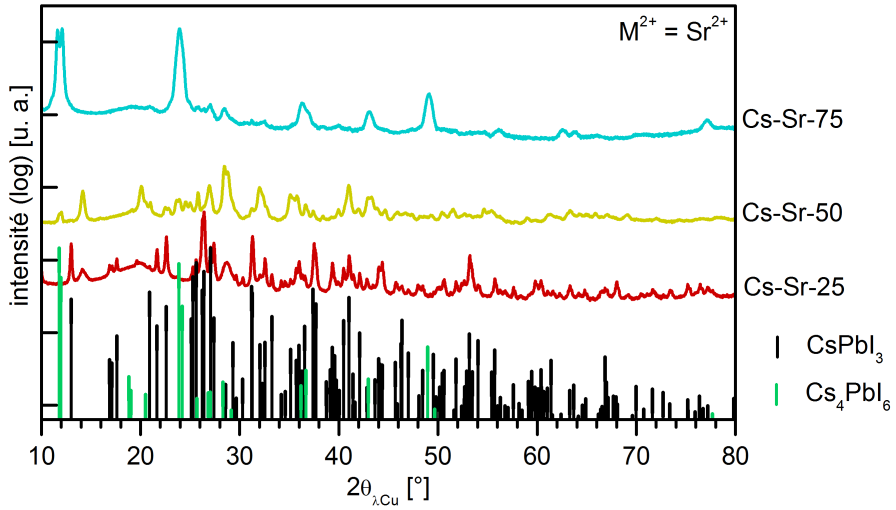

Figure 3.21. Diffractogrammes des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ avec et x = 25, 50 ou 75 %.

Tableau 3.6. Paramètres de maille et taille des cristallites des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ avec x = 25, 50,75 %, cristallisant dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pnma, déterminés à partir d'un affinement de Le Bail des diffractogrammes.

Nanocristaux	**a** [Å]	**b** [Å]	**c** [Å]	**Taille des cristallites** [nm]
$CsPbI_3$	10,46(2)	4,40(1)	17,77(2)	72
Cs-Sr-25	10,46(2)	4,80(4)	17,78(3)	61

Les nanocristaux $CsPbI_3$ sont caractérisés par une bande d'absorption débutant à 680 nm et un pic de PL à 687 nm avec une largeur à mi-hauteur de 41 nm (Figure 3.22), comme reporté dans la littérature[60]. Ces caractéristiques sont également conservées pour $CsPb_{0,98}Sr_{0,02}I_3$ (x_{ini} = 0,25). Les propriétés optiques mises en évidences ici sont celles correspondantes à la phase (α) cubique de $CsPbI_3$ or les diffractogrammes (Figures 3.21) ont montré la présence de la phase (δ) orthorhombique. Les mesures d'absorption et de PL ont été réalisées immédiatement après la synthèse alors que l'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée plus tard. Les nanocristaux, même conservés sous atmosphère inerte, ont changé de phase rapidement. L'ajout de x = 0,22 (x_{ini} = 0,50) de Sr^{2+} décale de 6 nm vers le rouge les pics excitonique et de PL. Dans un seul cas pour x = 0,20 (X_{ini} = 0,75) l'absorption dans le domaine du visible disparait, en accord avec la présence de la phase Cs_4PbI_6 (Figure 3.21) dont la largeur de bande est supérieure à 3 eV[186].

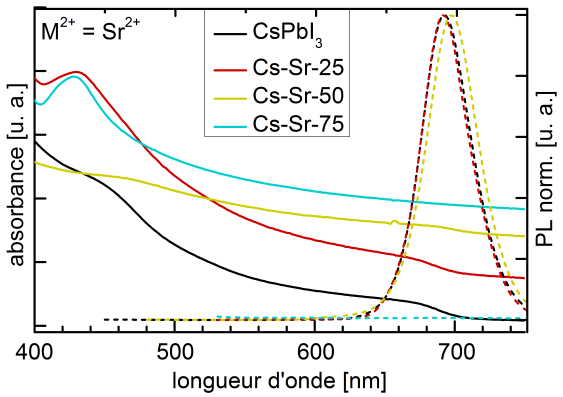

Figure 3.22. Spectres d'absorption (courbes en traits pleins)et de PL ($\lambda_{excitation}$ = 400 nm, courbes en pointillés) des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}Sr_xI_3$ avec x = 25, 50, 75 %.

BILAN DU CHAPITRE

La faisabilité de la substitution partielle du Pb^{2+} dans des nanocristaux pérovskites halogénés hybrides $MAPbBr_3$ et inorganiques $CsPbX_3$ a été étudiée en procédant par criblage expérimental de cations métalliques bivalents M^{2+} issus du groupe des métaux de transition (Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+}) et alcalino-terreux (Mg^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+}). Cette étude nous a permis d'obtenir une première évaluation de l'influence des divers substituants homovalents sur les propriétés structurales et optiques des matériaux. Dans les nanocristaux hybrides, au maximum 7 % du Pb^{2+} a été substitué et jusqu'à 16 % dans les nanocristaux inorganiques. D'après la cartographie de structure établie en début de ce chapitre, la substitution jusqu'à 50 % du Pb_{2+} était possible voire même jusqu'à 100 % dans le cas de la substitution par le Sr^{2+}. Or il s'avère que la substitution du Pb^{2+} est difficile puisque seulement quelques pourcentages de Pb_{2+} sont effectivement remplacés par un cation M^{2+} alternatif. La différence de chimie de coordination entre les cations M^{2+} et le Pb^{2+} ne peut pas complètement expliquer cette faible substitution. En effet, les cations Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+} possèdent la même coordination que Pb^{2+} dans le précurseur MX_2. La plus faible réactivité des halogénures de métaux MX_2 par rapport à $PbBr_2$ et/ou la nature des liaisons chimiques mises en

jeu pourrait expliquer en partie ces résultats. D'autant plus, que lorsque le Pb^{2+} est entièrement substitué dans les précurseurs pour former des nanocristaux inorganiques, on forme le composé CsX et non la pérovskite. À ce sujet, Ringwwod mentionna que l'électronégativité est un paramètre important pour la substitution[185]. Cela expliquerait pourquoi des ions qui ont la même taille et la même charge, ne peuvent pas se substituer l'un et l'autre comme avec Pb^{2+} et Sr^{2+}. Les précurseurs des cations métalliques doivent être introduits en excès afin que le remplacement du Pb^{2+} soit effectif. Davantage de Pb^{2+} pourrait certainement être substitué dans les nanocristaux en variant le ratio Pb^{2+} : M^{2+} comme pour la synthèse de nanocristaux $CsPb_{0,54}Mn_{0,46}Cl_3$ où un ratio molaire Pb^{2+} : M^{2+} de 1 : 10 a été utilisé[129]. Cependant nous avons constaté lors de la synthèse des nanocristaux $CsPb_{1-x}M_xX_3$, qu'avec la proportion de précurseur la plus élevée (Pb^{2+} : M^{2+} de 1 : 3), la phase Cs_4PbX_6 se formait. Cependant ses propriétés optiques ne sont pas intéressantes pour des applications dans les cellules photovoltaïques puisque sa largeur de bande interdite est supérieure à 2,5 eV. Les analyses par DRX montrent que la structure 3D pérovskite des nanocristaux de référence à base uniquement d'halogénure de plomb est également conservée pour les nanocristaux hybrides et inorganiques, comme prédit par l'analyse des facteurs de tolérance et octaédrique. Des différences notables sont observées au niveau de la morphologie et de la taille des nanocristaux hybrides en fonction de la quantité et de la nature du cation métallique ajoutés. L'absorption et la PL des nanocristaux $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ sont légèrement modifiées par rapport à $MAPbBr_3$ mais il n'est pas possible d'exclure des changements plus profonds relatifs aux niveaux d'énergies. Néanmoins on constate l'apparition d'un second pic de PL pour les nanocristaux hybrides synthétisés avec une proportion élevée de Cu^{2+} et Fe^{2+}, témoignant d'une modification de la structure électronique grâce au dopage. Dans le cas des nanocristaux inorganiques $CsPbBr_3$, la méthode de synthèse par injection à chaud a permis d'obtenir des nanocristaux avec un mélange de cations métalliques avec une homogénéité de forme et de taille. Ces nanocristaux inorganiques conservent les propriétés d'absorption et de PL de $CsPbBr_3$. Nous observons le même comportement avec la substitution partielle du Pb^{2+} avec Sr^{2+} dans les nanocristaux $CsPbI_3$. Ces résultats pourraient indiquer que les cations métalliques introduits sont présents à la surface des particules ce qui expliquerait qu'il n'y ait pas de modifications de la structure cristalline et des propriétés optiques (largeur de bande interdite et position du pic de PL). Des caractérisations supplémentaires seront nécessaires pour localiser les cations métalliques dans les nanocristaux.

4 Conclusions et perspectives

Ce projet de thèse était consacré aux composés pérovskites halogénés sous la forme de couches minces et de nanocristaux pour les cellules photovoltaïques. Les objectifs étaient d'étudier la structure de ces matériaux et le remplacement du plomb.

Dans la première partie de la thèse un protocole pour la fabrication des cellules pérovskites a été mis au point. Des cellules de référence avec les absorbeurs $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI) et $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ (MAPbICl) ont ainsi été établies avec un rendement de conversion atteignant 10,8 %. La mise en place de ce protocole a permis de synthétiser des couches minces pérovskites denses avec une épaisseur contrôlée et de manière reproductible sur différents substrats de TiO_2 (compact, mésoporeux ou monocristallin). Ces couches minces pérovskites MAPbI et MAPbICl ont été étudiées par diffraction des rayons X au laboratoire puis au synchrotron. Une orientation préférentielle (110) a été observée pour MAPICl quel que soit le type de substrats de TiO_2. Le degré d'orientation préférentielle augmente lorsqu'on passe d'un substrat de TiO_2 mésoporeux à un substrat plan couvert de TiO_2 compact polycristallin. L'orientation est davantage accrue lorsque la couche mince pérovskite cristallise sur un substrat de TiO_2 monocristallin ((001) ou (100)) bien qu'il n'existe aucune relation épitaxiale entre les deux. L'étude locale par microscopie de diffraction de rayons X menée sur ID01 à l'ESRF a permis de quantifier la taille des grains et la couverture de surface. Ainsi la taille des grains de pérovskite est significativement plus grande et les grains alignés recouvrent environ 80 % de la surface sur le TiO_2 monocristallin. En revanche, aucune orientation préférentielle n'a été observée pour MAPbI sur tous les types de substrats étudiés. Ces résultats montrent que les ions chlorure sont localisés de préférence à l'interface avec le TiO_2 et qu'ils jouent un rôle clé dans la cristallisation de la pérovskite. De plus, la plus faible rugosité du substrat de TiO_2 monocristallin contribue probablement à favoriser la croissance de cristallites orientés. Cette méthode de fabrication de couche mince pérovskite sur un substrat monocristallin est efficace pour faire croître des cristaux plus grands et mieux orientés, ce qui pourrait améliorer la stabilité de la pérovskite. L'influence de la morphologie de ces films pérovskites dans les cellules photovoltaïques reste à être étudiée. Des premières expériences *in situ* et *operando* ont également été réalisées avec la même technique de microscopie de diffraction des rayons X. Ces études ouvrent de nouvelles voies d'exploration de la structure cristalline et de la microstructure de ces matériaux pour gagner en compréhension sur les relations structure–propriétés dans les cellules pérovskites.

Dans un deuxième temps, le remplacement homovalent du plomb dans les pérovskites halogénées $APbX_3$ a été étudié dans des couches minces et des nanocristaux. Les cations métalliques bivalents M^{2+} pour substituer le plomb ont été choisis en fonction de la stabilité de leur état d'oxydation +2, leur toxicité et leur abondance terrestre. Au total, 9 éléments ont été sélectionnés : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Sr et Ba. D'après les facteurs de Goldschmidt et octaédrique, calculés pour des composés $APb_{1-x}M_xX_3$ (avec $A^+ = Cs^+$, $CH_3NH_3^+$; X^-

= Br^-, I^- et x = 0,25 ; 0,5 et 0,75 et 1), la substitution totale ou partielle du Pb^{2+} en conservant la structure pérovskite 3D est envisageable pour un certains nombre de compositions. Des couches minces ont été préparées à différentes températures sur des substrats de verre en substituant complètement le plomb dans les précurseurs. Les propriétés d'absorption des films ont été peu concluantes et laissent penser que les matériaux pérovskites attendus ne se sont pas formés dans ces conditions. Nous avons ensuite orienté la recherche de matériaux sans plomb vers les nanocristaux pérovskites. Cette approche a été choisie, puisque les nanocristaux grâce à leurs faibles dimensions, sont plus tolérants aux contraintes cristallographiques, induites par exemple par la substitution d'un élément, par rapport aux matériaux massifs analogues. De plus, l'emploi des nanoparticules facilitent les études optiques (spectroscopie d'absorption UV-visible, photoluminescence), structurales (diffraction des rayons X sur poudre) et la purification (phases pures). La substitution totale du plomb dans les nanocristaux étant infructueux, le remplacement partiel a été étudié. Des nanocristaux hybrides à base de bromure $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ (plus stables que leurs homologues à base d'iodure) ont été synthétisés par méthode de reprécipitation en remplacement 25, 50 ou 75 % du Pb2+ dans les précurseurs par M2+. Les nanocristaux obtenus ont été analysés de manière systématique afin d'analyser leur composition (EDX), taille/forme (MEB), structure (DRX), absorption UV-visible et PL. L'incorporation du cation métallique M^{2+} dans les nanocristaux est faible (maximum 6 % avec Mg^{2+}) mais a une forte influence sur leur taille et leur forme. Les nanocristaux se présentent principalement sous la forme d'objets anisotropes tels que des plaquettes et des nanobâtonnets. Ces résultats suggèrent que les métaux M^{2+} ou plutôt leurs complexes se lient préférentiellement à certaines faces cristallines les bloquant pour la croissance et favorisant la formation de structures anisotropes. La substitution partielle du Pb a peu d'influence sur la structure cristalline des nanocristaux. En revanche, concernant les propriétés d'émission il y a un décalage du pic de PL surtout prononcé avec Fe^{2+} et Ni^{2+} mais nous ne pouvons pas exclure des changements plus profonds relatifs aux niveaux d'énergies. Dans le cas des réaction employant 75% de Fe^{2+} et Cu^{2+}, un pic d'émission apparaît à 460 nm, en plus de celui correspondant à $MAPbBr_3$ à 524 nm, témoignant d'un changement de la structure électronique et de la largeur de bande interdite pour une partie des nanocristaux obtenus.

Pour contrôler davantage la morphologie et la taille des nanocristaux, la synthèse par injection à chaud a été employée. Des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xBr_3$ ont été synthétisés avec M^{2+} = Mg^{2+} et Zn^{2+}, puisque d'après des calculs théoriques ces éléments seraient les plus intéressants pour obtenir une largeur de bande interdite dans le domaine du visible, tout en maintenant la structure 3D. Nous avons appliqué la même procédure systématique que pour l'étude des nanocristaux hybrides. L'incorporation du cation M^{2+} est bien plus importante avec Mg^{2+} (jusqu'à 21 %) mais seulement 3 % avec Zn^{2+}. La forme, la taille, la structure cristalline et les propriétés optiques des nanocristaux sont pratiquement inchangées quel que soit la quantité de Zn^{2+} et pour 25 % de Mg^{2+}. En revanche, avec une proportion de 50 et 75 % de Mg^{2+} dans les précurseurs, la phase Cs_4PbBr_6 se forme qui est caractérisée par une grande largeur de bande interdite (4 eV). Enfin, la substitution avec le Sr^{2+}, dont le rayon ionique est très similaire à celui du Pb^{2+}, a été étudiée avec $CsPbI_3$ dont la largeur de bande interdite est particulièrement adaptée pour les cellules photovoltaïques. Comme dans le cas de Mg^{2+}, la substitution maximale atteint 22 % bien que d'après les facteurs géométriques, on pourrait substituer totalement le Pb^{2+} par Sr^{2+} tout en conservant la structure pérovskite 3D. Lorsque la quantité initiale de précurseur de Sr^{2+} est élevée, typiquement 75 %, la phase

Cs_4PbI_6 se forme. Dans les deux cas avec Mg^{2+} et Sr^{2+}, nos résultats montrent donc les tendances suivantes : (i) malgré l'obtention d'un taux de substitution plus élevé qu'avec les autres éléments il reste toujours nettement plus faible que la proportion de M^{2+} initialement utilisée ; (ii) pour des fortes proportions de M^{2+} la formation de la structure A_4PbX_6 est favorisée.

De ce bilan, plusieurs perspectives apparaissent : (1) l'étude de l'influence de l'orientation préférentielle des grains cristallins dans la couche mince pérovskite sur les performances de cellules photovoltaïques ; (2) l'étude de la localisation des cations métalliques qui substituent partiellement le plomb dans les nanocristaux hybrides et inorganiques, en particulier dans les systèmes $MAPb_{1-x}M_xX_3$ avec M = Cu, Fe et $CsPb_{1-x}M_xX_3$ avec M = Mg, Sr et simulations numériques de leurs structures électroniques ; (3) la détermination des niveaux d'énergie des nanocristaux partiellement substitués afin de pouvoir sélectionner les matériaux de contact les plus adaptés et les tester dans des dispositifs optoélectroniques ; (4) l'ingénierie de la surface des nanocristaux pérovskite : fonctionnalisation avec des ligands appropriés, élaboration de nanoparticules cœur-coquille. Ces approches permettront une meilleure mise en forme des nanocristaux et amélioreront leur (photo-)stabilité.

Annexes

A Produits chimiques

Le Tableau A.1 liste les produits chimiques nécessaires pour l'élaboration des matériaux pérovskites halogénés mixtes et des cellules photovoltaïques. Les composés sont utilisés sans traitement préalable.

Le méthylammonium (MAI) et le méthylammonium partiellement deutéré (MAI-d) sont préparés au laboratoire selon le protocole reporté par Liang et coll.[187]. Le MAI (respectivement MAI-d) est synthétisé en faisant réagir dans un ballon de 250 mL contenant de l'éthanol, CH_3NH_2 (respectivement CD_3NH_2) et HI avec un ratio molaire de 2 : 1. Le mélange réactionnel placé sous argon est maintenu à 0 °C et sous agitation pendant 2 h. Pour la synthèse du MAI-d, le montage expérimental est adapté puisque CD_3NH_2 se présente sous forme gazeuse. Après la réaction, le précipité blanc de MAI (respectivement MAI-d), est recueilli par distillation de l'éthanol à 40 °C à l'aide d'un évaporateur rotatif. Il est ensuite dissous dans l'éthanol puis recristallisé dans l'éther diéthylique et séché sous vide pendant 24 h. MAI et MAI-d sont obtenus sous la forme de poudres blanches : RMN ^{1}H (DMSO-d_6, 200 MHz) δ 7,50 ppm (m, 3H) 2,37 ppm (m,3H) pour MAI et δ 7,48 ppm (m, 3H) pour MAI-d.

Tableau A.1. Produits chimiques pour la synthèse des matériaux pérovskites halogénés et des cellules photovoltaïques.

Composé	**Formule chimique**	**Masse molaire** [g mol^{-1}]	**Pureté** [%]	**Frs**
acétonitrile	CH_3CN	41,05	99,5	Fl
acétylacétone (ACAC)	$C_5H_8O_2$	100,12	99,5	F
acide chlorhydrique	HCl	36,46	37 %m	KMG
acide iodhydrique (solution aqueuse)	HI	127,91	57 %m	SA
acide oléique (OA)	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	282,46	70	FI
bromure de cuivre(II)	$CuBr_2$	223,35	99	A
bromure de fer(II)	$FeBr_2$	215,65	98	A
bromure de manganèse(II)	$MnBr_2$	214,75	98	A
bromure de magnésium	$MgBr_2$	184,11	98	A
bromure de méthylammonium (MABr)	CH_3NH_3Br	11,97	-	D
bromure de nickel(II)	$NiBr_2$	218,5	98	A
bromure de plomb(II)	$PbBr_2$	367,01	99,999	A
bromure de zinc(II)	$ZnBr_2$	225,2	99,999	A
carbonate de césium	Cs_2CO_3	325,82	99,9	A
chlorobenzène (CB)	C_6H_5Cl	112,56	99,8	SA
chlorure de plomb(II)	$PbCl_2$	278,1	99,999	AA
chlorure de titane(IV)	$TiCl_4$	189,68	99	F
N,N-diméthylformamide (DMF)	$HCON(CH_3)_2$	73,1	99,8	A
diméthylsulfoxide deutéré (DMSO-d_6)	$(CD_3)_2S{=}O$	84,17	99,80 %D	E
éther éthylique	$(C_2H_5)_2O$	74,12	99,8	CB
éthanol	CH_3CH_2OH	46,07	99	AO

Frs : fournisseur ; A : Aldrich ; AA : Alfa Aesar ; AO : Acros Organics ; CB : Carlo Erba ; D : Dyesol ; E : Euriso-top ; FI : Fischer ; F : Fluka ; s : synthétisé au laboratoire ; S : Solaronix ; SA : Sigma Aldrich.

Tableau A.1. Produits chimiques pour la synthèse des matériaux pérovskites halogénés et des cellules photovoltaïques.

Composé	**Formule chimique**	**Masse molaire** [g mol^{-1}]	**Pureté** [%]	**Frs**
iodure de barium(II)	BaI_2	391,15	99,995	AA
iodure de césium(I)	CsI	259,81	99,999	A
iodure de formamidinium (FAI)	$CH(NH_2)_2I$	171,97	-	D
iodure de méthylammonium (MAI)	CH_3NH_3I	158,97	-	s
iodure de méthylammonium partiellement deutéré (MAI-d)	CD_3NH_3I	161,79	-	s
iodure de plomb(II)	PbI_2	461,01	99	A
iodure de rubidium(I)	RbI	212,37	99,9	SA
iodure de strontium(II)	SrI_2	341,43	99,99	AA
isopropanol (IPA)	$(CH_3)_2CHOH$	60,1	99,8	SA
isopropoxide de titane(IV) (Ti-iso)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	284,22	99,999	SA
lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide (Li-TFSI)	$Li(CF_3SO_2)_2N$	287,09	99,95	A
méthylamine (solution dans l'éthanol)	CH_3NH_2	31,06	33 %m	A
méthylamine partiellement deutérée	CD_3NH_2	34,08	99 %D	SA
octadécène (ODE)	$CH_3(CH_2)_{15}CH{=}CH_2$	252,48	90	SA
oleylamine (OAm)	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2NH_2$	267,49	80-90	SA
4-tert-butylpyridine (TBP)	$C_9H_{13}N$	135,21	96	A
2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-méthoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD)	$C_{81}H_{68}N_4O_8$	1225,43	99,5	B
pâte de dioxide de titane (Ti-nano)	-	TiO_2	18 %m	S
toluène	C_7H_8	92,14	99,7	AO
zinc	Zn	65,39	95	F

Frs : fournisseur ; A : Aldrich ; AA : Alfa Aesar ; AO : Acros Organics ; B : Borun Chemicals ; CB : Carlo Erba ; D : Dyesol ; E : Euriso-top ; FI : Fischer ; F : Fluka ; s : synthétisé au laboratoire ; S : Solaronix ; SA : Sigma Aldrich.

B Couches minces pérovskites hybrides

B.1 Fabrication des couches minces hybrides $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$

Les couches minces pérovskites hybrides sont fabriquées en boîte sèche (humidité relative comprise entre 30 et 40 %) suivant la méthode de déposition par cristallisation rapide[56]. Cette approche simple consiste à déposer sur un substrat un film par *spin-coating* d'une solution de diméthylformamide contenant la pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$, puis d'exposer immédiatement ce film à un second solvant, le chlorobenzène, pour induire la cristallisation en moins d'une minute de la couche mince de pérovskite (Figure B.1). Le rôle de ce second solvant est de diminuer brutalement la solubilité de la pérovskite dans le mélange de solvants afin de promouvoir la nucléation et la croissance rapide des cristaux de pérovskite[56]. Le film est finalement recuit à 100 °C pour évaporer les résidus de solvants et améliorer la cristallisation.

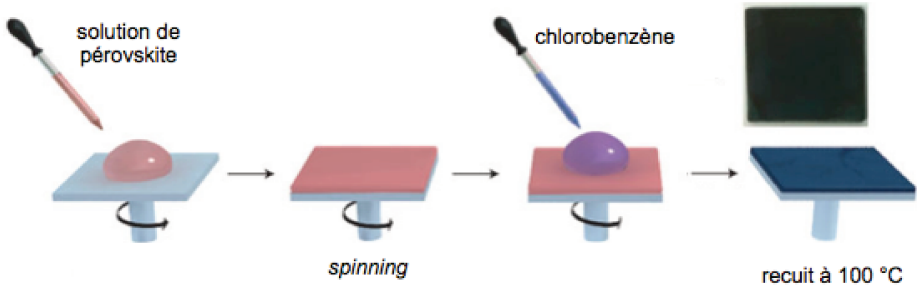

Figure B.1. Procédure de fabrication des couches pérovskites hybrides avec la méthode de cristallisation rapide[57].

Les couches minces pérovskites sont déposées sur des substrats de TiO_2 avec des qualités cristallines différentes : du TiO_2 (rutile) monocristallin orienté (100) ou (001) (5 mm × 5 mm × 0,5 mm, MTI) et du TiO_2 polycristallin préparé au laboratoire comme décrit ci-après. Des substrats de verre recouverts d'un film d'oxyde semi-conducteur transparent de SnO_2 dopé au fluor (FTO) d'une épaisseur d'environ 500 nm (17 mm × 12,5 mm × 3,1 mm, Solems, 6-8 Ω sq^{-1}) sont nettoyés dans un bain à ultrasons, successivement avec une solution savonneuse (2 % Hellmanex dans l'eau distillée), l'eau distillée, l'acétone, l'éthanol pendant 10 min chacun, puis séchés avec un flux d'argon et enfin traités 20 min par UV-ozone. Sur ces supports, 0,12 mL d'une solution de 0,65 mL d'isopropoxide de titane et de 0,38 mL d'acétylacétone dans 5,0 mL d'éthanol est déposé par *spin-coating* (3000 rpm - 3000 rpm s^{-1} - 30 s). Un film compact de TiO_2 polycristallin (c-TiO_2) d'environ 80 nm d'épaisseur est obtenu après calcination 30 min à 500 °C. Après refroidissement à température ambiante, les substrats sont traités dans un bain d'une solution aqueuse de $TiCl_4$ à 0,04 M placé 30 min dans une étuve à 70 °C. Ils sont ensuite rincés avec de l'eau distillée, séchés avec un flux d'argon et calcinés 20 min à 390 °C.

La solution de pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ est préparée en boîte à gants (O_2 < 1 ppm et H_2O < 1 ppm) en solubilisant sous agitation 1,5 mmol de PbI_2 et 1,5 mmol de CH_3NH_3I dans 1,0 mL de diméthylformamide, jusqu'à l'obtention d'une solution jaune limpide. La préparation est

similaire pour $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ mais avec 0,83 mmol de $PbCl_2$ et 2,5 mmol de CH_3NH_3I (soit un ratio molaire $PbCl_2$: CH_3NH_3I de 1 : 3). Avant d'être recouverts par la pérovskite, les substrats de TiO_2 sont calcinés à 500 °C puis laissés à refroidir à température ambiante et enfin traités 20 min par UV-ozone. Le film de pérovskite est fabriqué en boîte sèche par *spin-coating* de 0,12 mL (0,030 mL pour le substrat de TiO_2 (001)) de la solution de pérovskite (5000 rpm - 5000 rpm s^{-1} - 30 s) et 6 s après le début de la rotation du substrat 0,15 mL de chlorobenzène (0,045 mL pour le substrat de TiO_2 (001)) est injecté très rapidement en son centre pendant la rotation. Le dépôt est recuit 10 min à 100 °C sur une plaque chauffante pour former un film pérovskite noir.

Les substrats de TiO_2 monocristallins étant onéreux, ils ont été utilisés à plusieurs reprises pour l'élaboration des couches minces pérovskites. Avant de les réutiliser, ils sont nettoyés avec de l'eau distillée puis calcinés 30 min à 500 °C pour dégrader totalement la pérovskite et ses précurseurs.

B.2 Fabrication des couches minces hybrides $CH_3NH_3MX_3$

La fabrication de couches minces sans plomb a été testée en utilisant également la procédure de cristallisation rapide. Le dépôt des films est simplement effectué sur des substrats de verre (12,5 mm × 12,5 mm) préalablement nettoyés (cf. nettoyage des substrats verre / FTO, section B.1) et traités 20 min par UV-ozone. Les solutions de pérovskites $CH_3NH_3MX_3$ sont préparées en boîte à gants en solubilisant sous agitation 0,25 mmol de PbX_2 et 0,25 mmol de CH_3NH_3X ou 0,25 mmol de PbX_2 et 0,50 mmol de CH_3NH_3X (soit un ratio molaire PbX_2 : CH_3NH_3X de 1 : 2) dans 1,0 mL de diméthylformamide, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Les films pérovskites sont préparés en boîte sèche. Pour cela 0,12 mL de la solution de pérovskite est déposée par *spin-coating* (4000 rpm - 2000 rpm s^{-1} - 30 s) et 3 s après le début de la rotation du substrat 0,10 mL de toluène est injecté très rapidement en son centre pendant la rotation. Les films sont finalement recuits sur une plaque chauffante 15 min à 80, 120 ou 160 °C.

B.3 Caractérisations des couches minces

Morphologie La surface et le profil des couches sont observés au microscope électronique à balayage (Zeiss Ultra 55) pour estimer la qualité (taille des grains, uniformité, présence de trous), l'épaisseur et la rugosité de la pérovskite. Pour la vue en coupe, le substrat est sectionné en deux.

Structure et qualité cristalline Les couches minces sont caractérisées par diffraction des rayons X avec le diffractomètre PANalytical Empyrean équipé d'une anode au cobalt ($\lambda_{K\alpha_1}$ = 1,789 Å), d'un miroir Göbel, et d'un détecteur Pixcel (255 × 255 pixels) utilisé en mode 0D ou 1D. Les diffractogrammes sont analysés avec le logiciel PANalytical HighScore Plus pour identifier les phases présentes et caractériser l'orientation et la qualité cristalline (groupe d'espace, paramètres de maille).

Microscopie couplée à la diffraction des rayons X Certaines couches minces ont fait l'objet de caractérisations avancées au synchrotron (European Synchotron Radiation Facility, ESRF), avec une technique originale associant microscopie et diffraction des rayons X[156] (ligne de lumière ID01). Les expériences sont réalisées avec une source de lumière monochromatique de 20 keV obtenue avec un monochromateur composé d'un double cristal de silicium. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon en un point de 100 $\times$ 100 μm^2 à 120 m de la source. Pour cela, un transfocateur équipé d'une série de lentilles réfractives en béryllium est positionné exactement à mi-chemin entre la source et l'échantillon, afin de créer une image de la source sur l'échantillon (Figure B.2). Une image du faisceau diffracté est réalisée en alignant un ensemble de lentilles réfractives en polymères, placées à 10 cm de l'échantillon, à l'angle de diffraction. L'image est projetée sur une caméra Andor Zyla 5.5 sCMOS à l'aide d'un écran de scintillation Gadox de 15 µm d'épaisseur. Le temps de pose des images collectées est de 1 s. L'analyse de la taille des grains est effectuée avec le logiciel ImageJ[157].

Figure B.2. Dispositif expérimental pour la microscopie couplée à la diffraction des rayons X sur la ligne de lumière ID01 à l'ESRF. CRLS : *compound refractive lenses*, lentilles réfractives.

Propriétés optiques L'absorption des films est mesurée avec un spectromètre UV-visible HP 8452A. Le substrat est placé de telle sorte que la lumière entre par le coté du verre. Un substrat verre / FTO / c-TiO_2 est utilisé comme référence.

C Cellules photovoltaïques avec absorbeur pérovskite hybride

C.1 Protocole pour la fabrication de cellules pérovskites

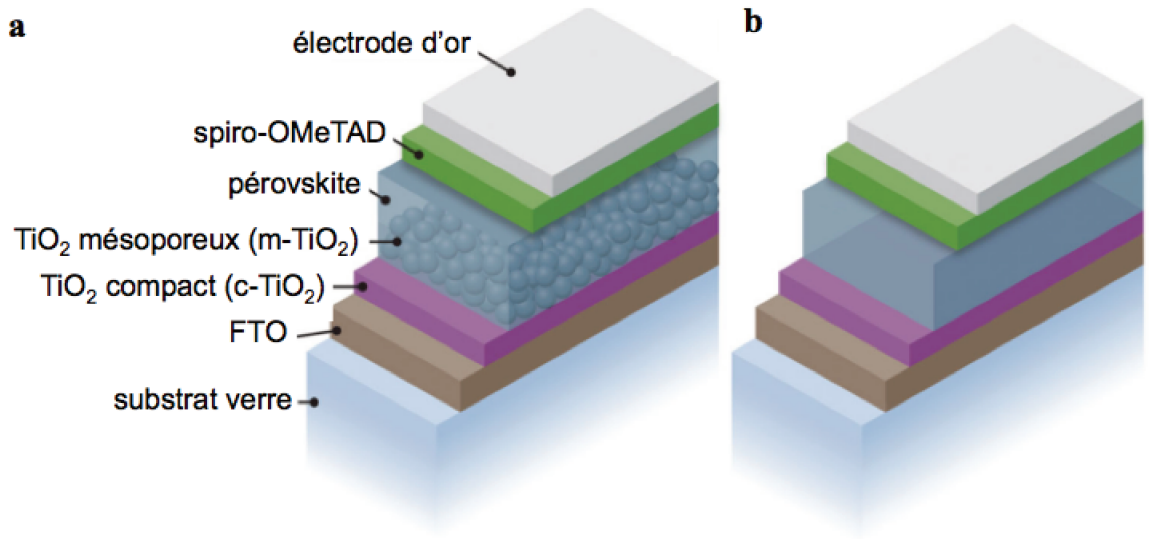

Figure C.1. Schéma des cellules pérovskites fabriquées avec une architecture **(a)** mésoporeuse et **(b)** planaire.

Fabrication des dispositifs avec une architecture planaire (Figure C.1b) Des substrats de verre recouverts d'un film de FTO d'environ 500 nm d'épaisseur (17 mm × 12,5 mm × 3,1 mm, Solems, 6-8 Ω sq^{-1}) sont gravés en appliquant, sur les zones de FTO à enlever (les zones qui doivent être conservées sont protégées avec du scotch), une pâte liquide de Zn (mélange de poudre de Zn et d'eau distillée) à l'aide d'un bâtonnet puis en déposant quelques gouttes d'HCl (2 : 1 HCl : H_2O, ratio volumique) sur cette pâte. On laisse agir quelques secondes, puis la pâte de Zn est immédiatement retirée. Les étapes de fabrication qui suivent sont identiques à celles pour les couches minces $CH_3NH_3PbI_3$, à savoir : le nettoyage des substrats, la fabrication des films de TiO_2 et de la pérovskite (cf. section B.1). Il faut cependant ajouter une étape de nettoyage avant le recuit du TiO_2 à 500 °C. Étant donné que le film recouvre intégralement le substrat, certaines zones du dispositif doivent être nettoyées à l'aide d'un bâtonnet en coton avec de l'éthanol pour ainsi définir correctement le motif de la cellule. Les arêtes et la face verre du substrat sont également nettoyées. Pour compléter le dispositif, la pérovskite est recouverte par un film de spiro-OMeTAD. Celui-ci est déposé en boîte sèche sur la pérovskite, revenue à température ambiante, par *spin-coating* (2000 rpm - 2000 rpm s^{-2} - 30 s) de 0,12 mL d'une solution de 0,060 mmol de spiro-OMeTAD, 0,017 mL de Li-TFSI (1,85 M dans l'acétonitrile), et 0,20 mmol de 4-tert-butylpyridine dans 1,0 mL de chlorobenzène. Les dispositifs sont nettoyés soigneusement en dehors de la boîte sèche avec le diméthylformamide pour enlever les films déposés sur les contacts (comme expliqué ci-dessus pour le TiO_2). Les cellules sont achevées par l'évaporation d'électrodes d'Au (1 Å s^{-1}) de 80 nm d'épaisseur pour établir le contact arrière.

Fabrication des dispositifs avec une architecture mésoporeuse (Figure C.1a) La procédure est la même que celle pour la fabrication des dispositifs avec l'architecture planaire, à l'exception qu'une couche mince supplémentaire de TiO_2 mésoporeux (m-TiO_2) est déposée sur la couche de TiO_2 compact (c-TiO_2), et que la pérovskite est préparée avec une méthode de déposition en solution en deux étapes. La couche minde de m-TiO_2 est déposée par *spin-coating* (5000 rpm - 3000 rpm s^{-2} - 30 s) à partir de 0,12 mL d'une solution à base d'une pâte de nanoparticules de TiO_2 diluée dans l'éthanol (2 : 7 TiO_2 : éthanol, ratio massique). Le film mésoporeux est formé après des étapes de calcination successives : 15 min à 325 °C, 5 min à 375 °C, 15 min à 450 °C et 30 min à 500 °C. Pour la pérovskite, une solution de PbI_2 à 1 M dans le diméthylformamide et une solution de CH_3NH_3I à 0,063 M dans l'isopropanol sont préparées en boîte à gants. 0,12 mL de la solution de PbI_2 est déposé par *spin-coating* (6500 rpm - 3000 rpm s^{-2} - 30 s) puis le dépôt est recuit sur une plaque chauffante 30 min à 70 °C (obtention d'un film jaune translucide). Sur les substrats revenus à température ambiante, 0,20 mL de la solution de CH_3NH_3I est déposé sur le film de PbI_2, puis 20 s après le dépôt le *spin-coating* est démarré (2000 rpm - 2000 rpm s^{-2} - 20 s). Le film est recuit 1h à 70 °C sur une plaque chauffante pour former un film de pérovskite marron foncé, noir.

C.2 Caractérisations des cellules

Morphologie L'empilement des couches minces constituant les cellules est observé au microscope électronique à balayage (Zeiss Ultra 55). Pour cela, le dispositif est sectionné en deux au niveau des électrodes d'Au.

Mesure du rendement de conversion photovoltaïque La caractéristique J(V) des cellules est mesurée dans une boîte à gants à température ambiante en appliquant un potentiel variable polarisé à la cellule (avec un pas de 20 mV) tout en enregistrant le courant qu'elle génère, à l'aide d'un appareil de mesure de source digital Keithley 2400. Les cellules sont illuminées sur la face verre avec la lumière du soleil simulée par un simulateur solaire Oriel classe AAA avec une puissance d'un soleil (100 mW cm^{-2}, AM1,5). Un masque est placé sur la face verre pour délimiter l'aire de la cellule (8 ou 28 mm^2). Une cellule solaire monocristalline, calibrée au Fraunhofer für Solare Energiesysteme est utilisée comme référence.

D Nanocristaux pérovskites hybrides et inorganiques

D.1 Synthèse des nanocristaux hybrides $CH_3NH_3Pb_{1-x}M_xX_3$

Les nanocristaux pérovskites hybrides sont préparés par la méthode de reprécipitation en présence de ligands selon le protocole développé par Huang et coll.[64] pour la synthèse colloïdale de nanocristaux de taille monodisperse $CH_3NH_3PbBr_3$. Dans ce procédé de synthèse, un bon solvant (diméthylformamide) contenant les précurseurs (CH_3NH_3Br et $PbBr_2$) et des ligands organiques (acide oléique et oleylamine) est injecté sous vive agitation dans un mauvais solvant (toluène). D'après Zhang et coll.[65], le processus de cristallisation des nanocristaux est régi par la sursaturation induite par le changement de solubilité lors du mélange de solvants. L'oleylamine contrôle la cinétique de cristallisation, ce qui détermine principalement la taille des nanocristaux. Tandis que l'acide oléique joue un rôle important dans la suppression des effets d'agrégation entre les particules et contribue à leur stabilité colloïdale.

Pour la synthèse des nanocristaux $CH_3NH_3Pb_{1-x}M_xX_3$, 0,40 mmol d'un mélange d'halogénures de métaux (1-x PbX_2 : x CH_3NH_3X, Tableau D.1), 0,10 mL (0,30 mmol) d' oleylamine, 1,0 mL (3,1 mmol) d'acide oléique et 0,32 mmol de CH_3NH_3X sont solubilisés sous agitation dans 10 mL de diméthylformamide pour former une solution claire et transparente. Dans un ballon de 25 mL, 5,0 mL de toluène est chauffé à 60 °C et 0,50 mL de la solution de précurseurs est rapidement injecté sous vive agitation à 1200 rpm. Instantanément la solution se colore en jaune, vert-jaune, attestant de la formation des nanocristaux. Les nanocristaux sont isolés par centrifugation 10 min à 8000 rpm. Après centrifugation, le surnageant est abandonné et le précipité de nanocristaux est redispersé dans du toluène. Des expériences de contrôle ont été réalisées en préparant des nanocristaux $CH_3NH_3PbBr_3$ de la même façon que $CH_3NH_3Pb_{1-x}M_xBr_3$, mais sans CH_3NH_3Br et tout en variant la quantité de matière de $PbBr_2$ (Tableau D.1).

Tableau D.1. Quantités des précureurs d'halogénures de métaux pour la synthèse des nanocristaux pérovskites hybrides $CH_3NH_3Pb_{1-x}M_xX_3$.

x	**PbX_2**	**$CH_3NH_3X_2$**
%	[mmol]	[mmol]
0	0,40	0
25	0,30	0,1
50	0,20	0,2
75	0,10	0,30
100	0	0,40

PbX_2 : $PbBr_2$, PbI_2 et MX_2 : $MnBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $NiBr_2$, $CuBr_2$, $ZnBr_2$, $MgBr_2$, SrI_2, BaI_2.

D.2 Synthèse des nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xX_3$

Les nanocristaux pérovskites inorganiques sont préparés par injection à chaud selon le protocole développé par Protesescu et coll.[60] pour la synthèse colloïdale de nanocristaux de taille

monodisperse $CsPbX_3$. Cette méthode, conduite sous atmosphère inerte, consiste en la précipitation contrôlée des ions Cs^+, Pb^{2+} et X^- sous la forme de nanocristaux $CsPbX_3$ en faisant réagir à 180 °C l'oléate de césium avec PbX_2 dans un solvant à haut point d'ébullition, l'octadécène. Un mélange équivolumique de ligands organiques, acide oléique et oleylamine, est ajouté dans le solvant afin de solubiliser PbX_2 et de stabiliser colloïdalement les nanocristaux formés.

La synthèse des nanocristaux inorganiques est réalisée à l'aide du montage expérimental représenté sur la Figure D.1. Il est connecté à une rampe à vide (aussi appelée rampe de Schlenk) comprenant une double tubulure : une pour le vide et une pour le gaz inerte (ici l'argon). Cet appareillage permet ainsi de synthétiser des composés sensibles à l'air. Le vide (ici de l'ordre de 1×10^{-1} mbar) est créé par une pompe primaire. Un piège à azote liquide placé entre cette pompe et la rampe à vide empêche des substances chimiques d'endommager la pompe lors du dégazage du milieu réactionnel, en les condensant lorsqu'elles traversent le piège. Le montage expérimental doit être totalement hermétique à l'air et la préparation du mélange réactionnel doit être effectuée en boîte à gants à partir de produits chimiques anhydres.

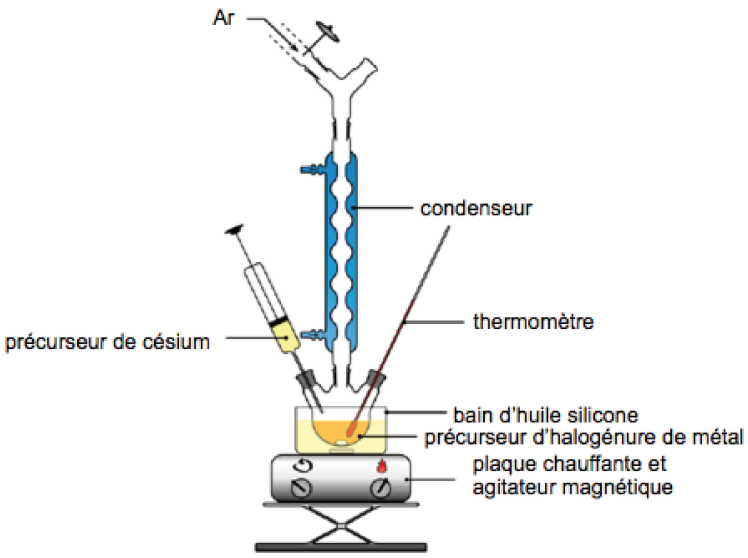

Figure D.1. Montage expérimental pour la synthèse des nanocristaux pérovskites inorganiques injection à chaud.

L'oléate de césium est préparé en plaçant 0,83 mmol de Cs_2CO_3 dans un ballon tricol de 50 mL en présence de 10 mL d'octadécène et de 0,83 mL (2,6 mmol) d'acide oléique. Le mélange est placé sous agitation rapide à 1200 rpm. Il est séché sous vide 1 h à 120 °C puis chauffé sous argon à 150 °C jusqu'à ce que tout le Cs_2CO_3 ait complètement réagi avec l'acide oléique (environ 1 h). Comme l'oléate de césium précipite à température ambiante, il doit être préchauffé à 100 °C avant l'injection.

Pour la synthèse des nanocristaux $CsPb_{1-x}M_xX_3$, 0,19 mmol d'un mélange d'halogénures de métaux (1-x PbX_2 : x MX_2, Tableau D.2) est introduit dans un tricol de 25 mL avec 5,0 mL d'octadécène puis séché sous vide pendant 1 h à 120 °C. Le milieu réactionnel est placé sous agitation rapide à 1200 rpm pour toute la durée de la synthèse. Un mélange équivolumique

d'acide oléique et d'oleylamine est ensuite injecté sous argon à 120 °C. La quantité de ligands est ajustée en fonction du mélange de précurseurs d'halogénures de métaux (Tableau D.3) afin que la solubilisation de ces derniers soit totale (obtention d'une solution claire et transparente). Lorsque les précurseurs métalliques sont complètement solubilisés (entre 15 et 60 min), le mélange réactionnel est chauffé à 180 °C et 0,40 mL de la solution d'oléate de césium (préparée comme expliqué ci-dessus) est injecté très rapidement. La solution se colore immédiatement. Après 1 min, la croissance des particules est interrompue par un refroidissement du milieu réactionnel à l'aide d'un bain d'eau froide. Les nanocristaux sont isolés par centrifugation en boîte à gants 10 min à 8000 rpm. Après centrifugation, le surnageant est abandonné et le précipité de nanocristaux est redispersé dans 5,0 mL de toluène. La solution colloïdale est stockée en boîte à gants.

Tableau D.2. Quantités des précurseurs d'halogénures de métaux pour la synthèse des nanocristaux pérovskites inorganiques $CsPb_{1-x}M_xX_3$.

x	**PbX_2**	**MX_2**
%	[mmol]	[mmol]
0	0,19	0
25	0,14	0,048
50	0,095	0,095
75	0,048	0,14
100	0	0,19

PbX_2 : $PbBr_2$, PbI_2 et MX_2 : $ZnBr_2$, $MgBr_2$, SrI_2, BaI_2.

Tableau D.3. Quantités des ligands organiques pour la synthèse des nanocristaux pérovskites inorganiques $CsPb_{1-x}M_xX_3$.

Composition nominale des	**acide oléique**		**oleylamine**	
nanocristaux $CsPb_{1-x}M_xX_3$	[mL]	[mmol]	[mL]	[mmol]
$CsPbBr_3$	0,50	1,76	0,50	1,5
$CsPb_{1-x}Mg_xBr_3$	1,0	3,1	1,0	3,0
$CsPb_{1-x}Zn_xBr_3$	0,50	1,6	0,50	1,5
$CsPbI_3$	0,70	2,2	0,70	2,1
$CsPb_{1-x}Sr_xI_3$	0,70	2,2	0,70	2,1

D.3 Caractérisations des nanocristaux

Morphologie L'observation des nanocristaux au microscope électronique à balayage (Zeiss Ultra 55) permet de déterminer leur forme et leur taille. Pour cela une goutte de la solution de nanocristaux dans le toluène est déposée sur un substrat de silicium cristallin (5 mm $\times$ 5 mm) puis laissée à sécher pour que le solvant s'évapore. Le substrat de silicium est préalablement nettoyé dans un bain à ultrasons successivement avec l'acétone, l'éthanol pendant 10 min chacun, puis séché avec un flux d'argon et enfin traité 20 min par UV-ozone. La solution de nanocristaux doit être suffisamment diluée pour éviter l'agrégation des nanocristaux lors du dépôt, afin de les observer individuellement.

Composition élémentaire L'analyse élémentaire (qualitative et quantitative) des nanocristaux est réalisée au moyen d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie Bruker Quantax couplé au microscope électronique à balayage Zeiss Ultra 55. La composition élémentaire est estimée en différents points individuels de l'échantillon à l'aide du logiciel ESPRIT. La composition est supposée homogène dans les nanocristaux. Une moyenne de cinq points détermine la composition des nanocristaux. L'échantillon est préparé en déposant une goutte de la solution concentrée de nanocristaux dans le toluène sur un substrat de silicium cristallin (5 mm $\times$ 5 mm, préalablement nettoyé comme indiqué dans le paragraphe précédent) puis laissée à sécher pour que le solvant s'évapore. Cette opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un film de quelques micromètres. Le temps de mesure et la qualité de l'analyse dépendent directement de l'épaisseur de ce film.

Structure cristalline Les nanocristaux sont caractérisés par diffraction des rayons X avec un diffractomètre PANalytical X'Pert équipé d'une anode au cuivre ($\lambda_{K\alpha_1}$ = 1,5406 Å, λ_{α_1} = 1,544 Å), d'un détecteur X'Celerator 1D et configuré dans une géométrie Bragg-Brentano. Une fente à divergence variable est insérée sur le trajet du faisceau incident et deux fentes anti-diffusion sont positionnées avant et après le porte-échantillon. La divergence axiale est limitée à 0,02 rad par des fentes de Soller. Les nanocristaux sont déposés par *drop-casting* (même méthode de préparation que les échantillons pour l'analyse de la composition) au centre d'un substrat de silicium monocristallin désorienté. Les diffractogrammes sont analysés avec le logiciel PANalytical HighScore Plus pour identifier les phases présentes et déterminer leur structure cristalline (groupe d'espace, paramètres de maille) ainsi que la taille des cristallites.

Propriétés optiques L'absorption et la photoluminescence sont respectivement mesurées avec un spectrophotomètre UV-visible HP 8452A et un fluorimètre Hitachi F-4500. La solution colloïdale de nanocristaux dans le toluène est placée dans une cuvette en quartz de 1 cm $\times$ 1 cm pour toutes les mesures.

E Technique de diffraction des rayons X

Principe Les matériaux cristallins sont caractérisés par un motif se répétant dans les trois dimensions de l'espace selon un réseau défini par trois vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Un cristal peut être également représenté par un système de plans atomiques parallèles et équidistants entre eux, aussi appelés plans réticulaires, repérés par les indices de Miller h, k et l. Le vecteur normal à une famille de plans $\vec{Q^*_{hkl}}$ est défini dans le réseau réciproque par :

$$\vec{Q^*_{hkl}} = h\vec{a^*} + k\vec{b^*} + l\vec{c^*} \tag{.1}$$

où $\vec{a^*}$, $\vec{b^*}$ et $\vec{c^*}$ représentent les vecteurs de base du réseau réciproque, définis à partir des vecteurs de base du réseau direct $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$:

$$\vec{a^*} = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \qquad \vec{b^*} = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \qquad \vec{c^*} = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \tag{.2}$$

où V est le volume de la maille du réseau direct.

La diffraction dans les matériaux cristallins se produit lorsque les rayons X sont diffusés de manière cohérente par les électrons des atomes du matériau. La loi de Bragg, illustrée sur la Figure E.1, traduit les conditions d'interférence constructive. Elle relie l'angle de diffraction 2θ à la distance inter-réticulaire d_{hkl} entre deux plans d'indice (hkl), selon la relation suivante :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{.3}$$

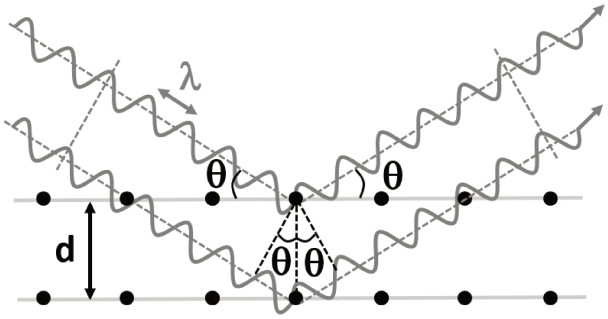

Figure E.1. Illustration de la loi de Bragg.

La position des pics de Bragg permet de déterminer les paramètres de maille de l'échantillon cristallin. En effet, la distance inter-réticulaire d_{hkl} de chaque famille de plans s'exprime en fonction des paramètres de maille selon la formule générale :

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2}sin^2\alpha + \frac{k^2}{b^2}sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2}sin^2\gamma + \frac{2kl}{bc}cos\alpha + \frac{2hl}{ac}cos\beta + \frac{2hk}{ab}cos\gamma}{1 - cos^2\alpha - cos^2\beta - cos^2\gamma + 2cos\alpha cos\beta cos\gamma} \tag{.4}$$

où a,b,c sont les paramètres de maille, α = ($\vec{b}$,$\vec{c}$), β = ($\vec{a}$,$\vec{c}$), γ = ($\vec{a}$,$\vec{b}$) les angles entre les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ de la maille conventionnelle et h, k, l les indices de Miller. Par exemple, pour

un système orthorhombique l'équation .4 devient :

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{.5}$$

Les intensités relatives des pics de diffraction dépendent du facteur de structure F_{hkl} du matériau :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \tag{.6}$$

où x_j, y_j, z_j sont les coordonnées de l'atome j dans la maille et f_j le facteur de diffusion de l'atome j.

La largeur des pics de diffraction peut être décrite par la formule suivante :

$$\beta cos\theta = \frac{k\lambda}{t} + \varepsilon sin\theta \tag{.7}$$

où β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, k le facteur de forme (typiquement égal à 0,9), t la taille moyenne des cristallites λ la longueur d'onde incidente, ε la déformation du réseau cristallin et θ le demi-angle de diffraction. Dans les nanocristaux, l'effet de la déformation des cristallites sur la largeur des pics de diffraction est généralement négligée devant l'influence de la taille des cristallites. Dans ce cas, l'Équation .7 devient la formule de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{.8}$$

Plus généralement, la faisceau incident et le faisceau diffracté sont caractérisés par leurs vecteurs d'onde $\vec{k_i}$ et $\vec{k_f}$ respectivement. Comme la diffraction est élastique, les vecteurs d'onde $\vec{k_i}$ et $\vec{k_f}$ ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par $\vec{Q} = \vec{k_d}$ - $\vec{k_i}$. Les conditions d'interférences constructives sont alors exprimées par la condition de Laue (équivalente à la loi de Bragg) :

$$\vec{Q} = \vec{k_d} - \vec{k_i} = h\vec{a^*} + k\vec{b^*} + l\vec{c^*} = \vec{Q^*_{hkl}} \tag{.9}$$

Cette relation est illustrée par la construction d'Ewald sur la Figure E.2, dans le cas d'un monocristal.

Mesures Suivant la nature des échantillons (monocristallin, polycristallin, texturé, orienté), différents types de mesures sont réalisées. Les types de mesures employés pour caractériser les échantillons étudiés dans ce manuscrit sont décrites ci-après.

La mesure la plus courante est dite "θ-2θ". Pour cela, on varie l'angle d'incidence ω sur l'échantillon ainsi que l'angle 2θ en conservant $\omega = \theta$ (Figure E.3). Dans ce type de mesure, la norme du vecteur de diffusion $\vec{Q}$ varie et on sonde toutes les familles de plans parallèles à la surface de l'échantillon.

Pour les couches minces texturées (orientation commune des cristallites perpendiculairement au plan de la couche - désorientés dans le plan), la mesure des *rocking curve* permet de caractériser la qualité de l'orientation du film (mosaïcité). Pour cela l'angle ω est légèrement varié et l'angle 2θ est fixé à une valeur correspondant au pic de diffraction de la famille de plans

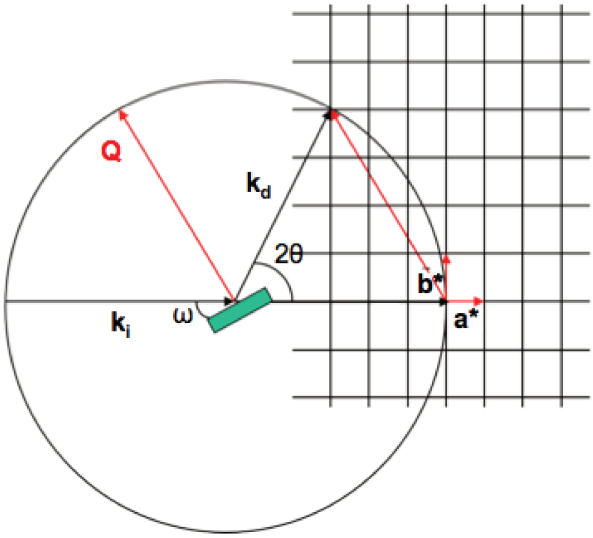

Figure E.2. Construction d'Ewald illustrant les conditions d'interférences constructives dans un monocristal.

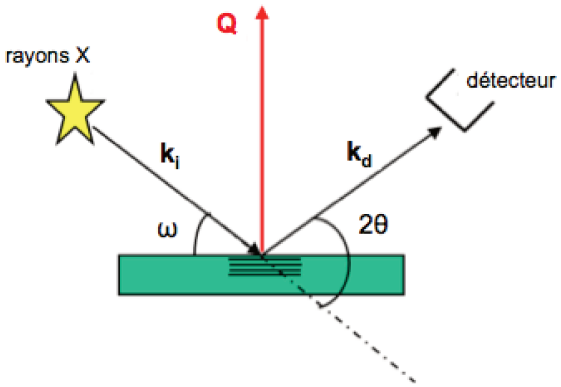

Figure E.3. Schéma définissant les angles lors d'une mesure de diffraction des rayons X.

considérée (Figure E.3). Dans ce type de mesure, la norme du vecteur de diffusion $\vec{Q}$ est fixe et seulement sa direction varie. La largeur à mi-hauteur du pic (de la courbe représentant l'intensité diffractée en fonction de ω) informe sur la microstructure (qualité de l'orientation cristalline et taille latérale des cristallites). Par exemple pour un monocristal, comme les wafers de silicium, le pic obtenu sera étroit avec une largeur à mi-hauteur inférieure à $\sim 0{,}01°$. Dans le cas des couches minces texturées, le degré de désalignement ou de l'inclinaison entre les cristallites introduit un élargissement du pic. Ainsi plus la mosaïcité est faible, plus les cristallites sont alignés. La Figure E.4 illustre différents degrés d'orientation des cristallites.

Les diffractogrammes obtenus expérimentalement dépendent du diffractomètre utilisé. Les principaux effets instrumentaux ont un impact sur la position, la largeur et l'intensité relatives des pics de diffraction. Un décalage en zéro introduit une erreur constante sur la valeur de l'angle de θ. Un mauvais positionnement de l'échantillon conduit à une erreur sur l'angle θ qui dépend de la valeur de θ. La largeur des pics de diffraction est limitée par la résolution

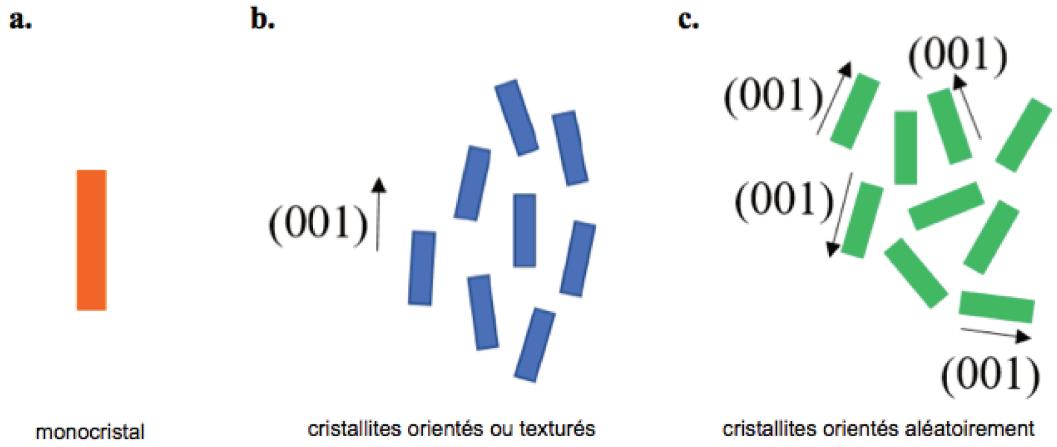

Figure E.4. Schéma illustrant la différence entre un **(a)** monocristal, **(b)** des cristallites orientés ou texturés et **(c)** des cristallites orientés aléatoirement.

du diffractomètre. La géométrie de mesure a une influence sur l'intensité relative des pics de Bragg. Ici nous avons utilisé la géométrie Bragg-Brentano pour caractériser les échantillons poudre (par exemple nanocristaux) et la géométrie parallèle pour les films.

Analyse des diffractogrammes D'une manière générale, les caractéristiques des diffractogrammes telles que :

- la position des pics de diffraction renseigne sur les distances inter-réticulaires et donc sur les paramètres de maille ;
- les intensités relatives des pics renseignent sur la nature et la position des atomes dans la maille ;
- la forme des pics donne des informations relatives aux défauts de l'empilement atomique (déformations, taille des cristallites, mozaïcité, ...).

Les méthodes employées pour analyser les diffractogrammes présentés dans ce manuscrit sont succinctement développées ci-après. Ces analyses ont été entièrement réalisées avec le logiciel PANAlytical HighScore Plus.

L'analyse la plus complète est l'affinement de structure par la méthode d'affinement Rietveld. Cet affinement permet d'obtenir, entre autres, des informations sur les paramètres de maille, le taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques, la forme et la taille des cristallites, leur orientation préférentielle, ... Il consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique. Chaque pic de Bragg du diffractogramme expérimental est modélisé à partir d'une fonction pseudo-Voigt. Les variables influençant la position, la forme et l'intensité des pics de diffraction, telles que les propriétés de la phase cristalline (paramètres de maille, taux d'occupation) sont ajustées afin que le profil de diffraction simulé coïncide au mieux avec le profil de diffraction expérimental. Les différences entres les deux diffractogrammes sont minimisées par la méthode des moindres carrés. Les paramètres sont affinés successivement de manière itérative, jusqu'à obtenir le meilleur accord entre les données expérimentales et les données simulées.

L'affinement de Le Bail est méthode d'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé qui ne nécessite pas un calcul de l'intensité via les facteurs de structure, contrairement à l'affinement de Rietveld. Les variables affinées sont les variables

de positions des raies et de forme des raies. On peut alors avoir accès aux informations suivantes : paramètres de maille, taille des cristallites, déformation mais pas sur le taux d'occupation des différents sites de la maille. Les tailles des cristallites mentionnées dans ce manuscrit ont été déterminées à partir des données obtenues avec un affinement de Lebail.

Les fonctions mathématiques pseudo-Voigt et Pearson VII sont utilisées pour modéliser les pics de diffraction. La fonction pseudo-Voigt est la somme d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne :

$$I(x) = I_0 \left[\eta \frac{1}{1 + \frac{(x-x_0)^2}{HWHM^2}} + (1-\eta) e^{-ln2 \frac{(x-x_0)^2}{HWHM^2}} \right] \tag{.10}$$

où HWHM correspond à la demi-largeur à mi-hauteur du pic et η le facteur de proportionnalité. La fonction Pearson VII est une fonction lorentzienne à la puissance m avec m un entier $m \geq 1$. Ici elle est utilisée pour l'affinement des courbes de *rocking curves*.

Bibliographie

[1] Bowman, H. L. On the structure of perovskite from the burgumer Alp, Pfitschthal, Tyrol. *Mineral. Mag.* **1908**, *15*, 156–176.

[2] Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477–485.

[3] Goldschmidt, V. M. Titanium pigment and process of producing the same. 1922.

[4] Wainer, E. High titania dielectrics. *J. Electrochem. Soc.* **1946**, *89*, 331–356.

[5] Miyake, R., S.and Ueda On polymorphic change of $BaTiO_3$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1946**, *1*, 32–33.

[6] Kim, H.-S.; Im, S. H.; Park, N.-G. Organolead halide perovskite : new horizons in solar cell research. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, *118*, 5615–5625.

[7] Li, C.; Soh, K. C. K.; Wu, P. Formability of ABO_3 perovskites. *J. Alloy Compd.* **2004**, *372*, 40–48.

[8] Pauling, L. Tha principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010–1026.

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

[10] Mitzi, D. B.; Wang, S.; Feild, C. A.; Chess, C. A.; Guloy, A. M. Conducting layered organic-inorganic halides containing <110>-oriented perovskite sheets. *Science* **1995**, *267*, 1473–1476.

[11] Kim, H. G.; Becker, O. S. .; Jang, J. S.; Ji, S. M.; Borse, P. H.; Lee, J. S. A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides : substitution effect of lead. *J. Solid State CHem.* **2006**, *179*, 1214–1218.

[12] Mercier, N.; Louvain, N.; Bi, W. Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 720–734.

[13] Li, C.; Lu, X.; Ding, W.; Feng, L.; Gao, Y.; Guo, Z. Formability of ABX_3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallogr B* **2008**, *64*, 702–707.

[14] McMeekin, D. P.; Sadoughi, G.; Rehman, W.; Eperon, G. E.; Saliba, M.; Horantner, M. T.; Haghighirad, A.; Sakai, N.; Korte, L.; Rech, B.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science* **2016**, *351*, 151–155.

[15] Wells, H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 195–210.

[16] Møller, C. K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides. *Nature* **1958**, *182*, 1436.

[17] Weber, D. $CH_3NH_3SnBr_xI_{3-x}$ (x = 0 - 3), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 862–865.

[18] Weber, D. $CH_3NH_3PbI_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 1443–1445.

[19] Poglitsch, A.; Weber, D. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter wave spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6373–6378.

[20] Brivio, F.; Butler, K. T.; Walsh, A.; van Schilfgaarde, M. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. *arXiv* **2014**, *89*, 155204.

[21] Leguy, A. M. A.; Frost, J. M.; McMahon, A. P.; Sakai, V. G.; Kochelmann, W.; Law, C.; Li, X.; Foglia, F.; Walsh, A.; O'Regan, B. C.; Nelson, J.; Cabral, J. T.; Barnes, P. R. F. The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells. *Nature Commun.* **2015**, *6*, 7124.

[22] Mitzi, D. B.; Dimitrakopoulos, C. D.; Kosbar, L. L. Structurally tailored organic-inorganic perovskites : optical properties and solution-processed channel materials for thin-film transistors. *Chem. Mater* **2001**, *13*, 3728–3740.

[23] Mitzi, D. B.; Feild, C. A.; Harrison, W. T. A.; Guloy, A. M. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature* **1994**, *369*, 467–469.

[24] Chondroudis, K.; Mitzi, D. B. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3028–3030.

[25] Kagan, C. R.; Mitzi, D. B.; Dimitrakopoulos, C. D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors. *Science* **1999**, *286*, 945–947.

[26] Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic-inorganic electronics. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 29–45.

[27] Mosconi, E.; Amat, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; De Angelis, F. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications. *J. Phys. Chem C.* **2013**, *117*, 13902–13913.

[28] Yin, W.-J.; Shi, T.; Yan, Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4653–4658.

[29] Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Graetzel, M.; White, T. J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH3NH3)PbI3 for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5628–5641.

[30] De Wolf, S.; Holovsky, J.; Moon, S.-J.; Löper, P.; Niesen, B.; Ledinsky, M.; Haug, F.-J.; Yum, J.-H.; Ballif, C. Organometallic halide perovskites : sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1035–1039.

[31] Yin, W.-J.; Yang, J.-H.; Kang, J.; Yan, Y.; Wei, S.-H. Halide perovskite materials for solar cells : a theoretical review. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8926–8942.

[32] Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1764–1769.

[33] Jha, A.; Duan, H.-G.; Tiwari, V.; Nayak, P. K.; Snaith, H. J.; Thorwart, M.; Miller, R. J. D. Direct observation of ultrafast exciton dissociation in lead iodide perovskite by 2D electronic spectroscopy. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 852–860.

[34] Ponseca, C. S.; Savenije, T. J.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Yartsev, A.; Pascher, T.; Harlang, T.; Chabera, P.; Pullerits, T.; Stepanov, A.; Wolf, J.-p.; Sundström, V. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized : ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5189–5192.

[35] Mitzi, D. B. Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 1–12.

[36] Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations : Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Pho-

toluminescent Properties. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 9019–9038.

[37] Johnston, M. B. ; Herz, L. M. Hybrid Perovskites for Photovoltaics : Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies. *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 146–154.

[38] Stranks, S. D. ; Eperon, G. E. ; Grancini, G. ; Menelaou, C. ; Alcocer, M. J. P. ; Leijtens, T. ; Herz, L. M. ; Petrozza, A. ; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342*, 341–344.

[39] Ishihara, T. Optical properties of PbI-based perovskite structures. *Journal of Luminescence* **1994**, *60-61*, 269–274.

[40] Umebayashi, T. ; Asai, K. ; Kondo, T. ; Nakao, A. . *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 155405.

[41] Yin, W.-J. ; Shi, T. ; Yan, Y. . *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 063903.

[42] Zheng, L. ; Zhang, D. ; Ma, Y. ; Lu, Z. ; Chen, Z. ; Wang, S. ; Xiao, L. ; Gong, Q. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10582–10593.

[43] Kim, H.-S. ; Lee, C.-R. ; Im, J.-H. ; Lee, K.-B. ; Moehl, T. ; Marchioro, A. ; Moon, S.-J. ; Humphry-Baker, R. ; Yum, J.-H. ; Moser, J. E. ; Grätzel, M. ; Park, N.-G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* **2012**, *2*, 591.

[44] Burschka, J. ; Pellet, N. ; Moon, S.-J. ; Humphry-Baker, R. ; Gao, P. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **2013**, *499*, 316–319.

[45] Liu, M. ; Johnston, M. B. ; Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **2013**, *501*, 395–398.

[46] Chen, Q. ; Zhou, H. ; Hong, Z. ; Luo, S. ; Duan, H.-s. ; Wang, H.-H. ; Liu, Y. ; Li, G. ; Yang, Y. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 622–625.

[47] Conings, B. ; Baeten, L. ; De Dobbelaere, C. ; D'Haen, J. ; Manca, J. ; Boyen, H.-G. Perovskite-Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency with High Reproducibility Using a Thin Film Sandwich Approach. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2041–2046.

[48] Zhao, Y. ; Zhu, K. Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 4175–4186.

[49] Eperon, G. E. ; Burlakov, V. M. ; Docampo, P. ; Goriely, A. ; Snaith, H. J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 151–157.

[50] Dualeh, A. ; Tétreault, N. ; Moehl, T. ; Gao, P. ; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Pervoskite Solid-State Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 3250–3258.

[51] Tripathi, N. ; Yanagida, M. ; Shirai, Y. ; Masuda, T. ; Han, L. ; Miyano, K. Hysteresis-free and highly stable perovskite solar cells produced via a chlorine-mediated interdiffusion method. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12081–12088.

[52] Williams, S. T. ; Zuo, F. ; Chueh, C.-C. ; Liao, C.-Y. ; Liang, P.-W. ; Jen, A. K.-Y. Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10640–10654.

[53] Zhao, Y. ; Zhu, K. CH 3 NH 3 Cl-Assisted One-Step Solution Growth of CH 3 NH 3 PbI 3 : Structure, Charge-Carrier Dynamics, and Photovoltaic Properties of Perovskite Solar Cells.

The Journal of Physical Chemistry C **2014**, *118*, 9412–9418.

[54] Dar, M. I.; Arora, N.; Gao, P.; Ahmad, S.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Investigation Regarding the Role of Chloride in Organic–Inorganic Halide Perovskites Obtained from Chloride Containing Precursors. *Nano Letters* **2014**, *14*, 6991–6996.

[55] Nie, W.; Tsai, H.; Asadpour, R.; Blancon, J.-C.; Neukirch, A. J.; Gupta, G.; Crochet, J. J.; Chhowalla, M.; Tretiak, S.; Alam, M. A.; Wang, H.-L.; Mohite, A. D. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science* **2015**, *347*, 522–525.

[56] Xiao, M.; Huang, F.; Huang, W.; Dkhissi, Y.; Zhu, Y.; Etheridge, J.; Gray-Weale, A.; Bach, U.; Cheng, Y.-B.; Spiccia, L. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 10056–10061.

[57] Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. I. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials* **2014**, *13*, 897–903.

[58] Im, J.-H.; Kim, H.-S.; Park, N.-G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition of CH 3 NH 3 PbI 3. *APL Materials* **2014**, *2*, 081510.

[59] Reiss, P. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. Vienna : Springer*; 2008; pp 1–121.

[60] Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX 3 , X = Cl, Br, and I) : Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* **2015**, *15*, 3692–3696.

[61] Gonzalez-Carrero, S.; Francés-Soriano, L.; González-Béjar, M.; Agouram, S.; Galian, R. E.; Pérez-Prieto, J. The Luminescence of CH3NH3PbBr3 Perovskite Nanoparticles Crests the Summit and Their Photostability under Wet Conditions is Enhanced. *Small* **2016**, *12*, 5245–5250.

[62] Kovalenko, M. V.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science* **2017**, *358*, 745–750.

[63] ten Brinck, S.; Infante, I. . *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1266–1272.

[64] Huang, H.; Susha, A. S.; Kershaw, S. V.; Hung, T. F.; Rogach, A. L. Control of Emission Color of High Quantum Yield CH 3 NH 3 PbBr 3 Perovskite Quantum Dots by Precipitation Temperature. *Advanced Science* **2015**, *2*, 1500194.

[65] Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X.-g.; Hu, X.; Huang, H. Brightly Luminescent and Color- (X = Br , I , Cl) Quantum Dots : Potential Alternatives for Display Technology. **2015**, *3*, 4533–4542.

[66] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6050–6051.

[67] Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338*, 643–647.

[68] NREL, NREL chart. 2017; `https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png`.

[69] Jiang, C.-S.; Yang, M.; Zhou, Y.; To, B.; Nanayakkara, S. U.; Luther, J. M.; Zhou, W.; Berry, J. J.; van de Lagemaat, J.; Padture, N. P.; Zhu, K.; Al-Jassim, M. M. Carrier sepa-

ration and transport in perovskite solar cells studied by nanometre-scale profiling of electrical potential. *Nature Communications* **2015**, *6*, 8397.

[70] Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* **2014**, *8*, 506–514.

[71] Bowden, S.; Honsberg, C. Photovoltaic Education Network. 2017; `https://http://www.pveducation.org`.

[72] Eames, C.; Frost, J. M.; Barnes, P. R. F.; O'Regan, B. C.; Walsh, A.; Islam, M. S. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications* **2015**, *6*, 7497.

[73] Kim, H.-S.; Park, N.-G. Parameters Affecting I–V Hysteresis of CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells : Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO2 Layer. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2927–2934.

[74] Tress, W.; Marinova, N.; Moehl, T.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH 3 NH 3 PbI 3 perovskite solar cells : the role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 995–1004.

[75] Berry, J. et al. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites (HOIPs) : Opportunities and Challenges. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 5102–5112.

[76] Anaraki, E. H.; Kermanpur, A.; Steier, L.; Domanski, K.; Matsui, T.; Tress, W.; Saliba, M.; Abate, A.; Gratzel, M.; Hagfeldt, A.; Correa-Baena, J.-P. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3128–3134.

[77] Zhu, Z.; Bai, Y.; Liu, X.; Chueh, C.; Yang, S.; Jen, A. K. Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells Using Highly Crystalline SnO2 Nanocrystals as the Robust Electron-Transporting Layer. *Advanced Materials 28*, 6478–6484.

[78] Swarnkar, A.; Marshall, A. R.; Sanehira, E. M.; Chernomordik, B. D.; Moore, D. T.; Christians, J. A.; Chakrabarti, T.; Luther, J. M. Quantum-dot induced phase stabilization of α-$CsPbI_3$ perovskite for high-efficiency photovoltaics. *Science* **2016**, *354*, 92–95.

[79] Akkerman, Q. A.; Gandini, M.; Di Stasio, F.; Rastogi, P.; Palazon, F.; Bertoni, G.; Ball, J. M.; Prato, M.; Petrozza, A.; Manna, L. Strongly emissive perovskite nanocrystal inks for high-voltage solar cells. *Nature Energy* **2016**, *2*, 16194.

[80] Kulbak, M.; Cahen, D.; Hodes, G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells ? Efficient CsPbBr 3 Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 2452–2456.

[81] Eperon, G. E.; Paternò, G. M.; Sutton, R. J.; Zampetti, A.; Haghighirad, A. A.; Cacialli, F.; Snaith, H. J. Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19688–19695.

[82] Juarez-Perez, E. J.; Wuβler, M.; Fabregat-Santiago, F.; Lakus-Wollny, K.; Mankel, E.; Mayer, T.; Jaegermann, W.; Mora-Sero, I. Role of the Selective Contacts in the Performance of Lead Halide Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 680–685.

[83] Gao, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2448–2463.

[84] William, S.; J., Q. H. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of applied physics* **1961**, *32*, 510–519.

[85] Deschler, F.; Price, M.; Pathak, S.; Klintberg, L. E.; Jarausch, D.-d.; Higler, R.; Hüttner, S.; Leijtens, T.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; Atatüre, M.; Phillips, R. T.; Friend, R. H. High Pho-

toluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 1421–1426.

[86] Schmidt, L. C.; Pertegás, A.; González-Carrero, S.; Malinkiewicz, O.; Agouram, S.; Mínguez Espallargas, G.; Bolink, H. J.; Galian, R. E.; Pérez-Prieto, J. Nontemplate Synthesis of CH 3 NH 3 PbBr 3 Perovskite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 850–853.

[87] Veldhuis, S. A.; Boix, P. P.; Yantara, N.; Li, M.; Sum, T. C.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 6804–6834.

[88] Zhang, Y.; Liu, J.; Wang, Z.; Xue, Y.; Ou, Q.; Polavarapu, L.; Zheng, J.; Qi, X.; Bao, Q. Synthesis, properties, and optical applications of low-dimensional perovskites. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13637–13655.

[89] Cho, H.; Jeong, S.-H.; Park, M.-H.; Kim, Y.-H.; Wolf, C.; Lee, C.-L.; Heo, J. H.; Sadhanala, A.; Myoung, N.; Yoo, S.; Im, S. H.; Friend, R. H.; Lee, T.-W. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science* **2015**, *350*, 1222–1225.

[90] Deng, W.; Xu, X.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Jin, X.; Wang, L.; Lee, S.-T.; J., J. . *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 4797–4802.

[91] Yakunin, S.; Protesescu, L.; Krieg, F.; Bodnarchuk, M. I.; Nedelcu, G.; Humer, M.; De Luca, G.; Fiebig, M.; Heiss, W.; Kovalenko, M. V. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites. *Nature Communications* **2015**, *6*, 8056.

[92] Pan, J.; Sarmah, S. P.; Murali, B.; Dursun, I.; Peng, W.; Parida, M. R.; Liu, J.; Sinatra, L.; Alyami, N.; Zhao, C.; Alarousu, E.; Ng, T. K.; Ooi, B. S.; Bakr, O. M.; Mohammed, O. F. Air-Stable Surface-Passivated Perovskite Quantum Dots for Ultra-Robust, Single- and Two-Photon-Induced Amplified Spontaneous Emission. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 5027–5033.

[93] Guo, Y.; Liu, C.; Tanaka, H.; Nakamura, E. Air-Stable and Solution-Processable Perovskite Photodetectors for Solar-Blind UV and Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 535–539.

[94] Ramasamy, P.; Lim, D.-H.; Kim, B.; Lee, S.-H.; Lee, M.-S.; Lee, J.-S. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2067–2070.

[95] Chin, X. Y.; Cortecchia, D.; Yin, J.; Bruno, A.; Soci, C. Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor. *Nature Communications* **2015**, *6*, 7383.

[96] Wang, Z.; Liu, J.; Xu, Z.-Q.; Xue, Y.; Jiang, L.; Song, J.; Huang, F.; Wang, Y.; Zhong, Y. L.; Zhang, Y.; Cheng, Y.-B.; Bao, Q. Wavelength-tunable waveguides based on polycrystalline organic-inorganic perovskite microwires. *Nanoscale* **2016**, *8*, 6258–6264.

[97] Li, Y. J.; Lv, Y.; Zou, C.-L.; Zhang, W.; Yao, J.; Zhao, Y. S. Output Coupling of Perovskite Lasers from Embedded Nanoscale Plasmonic Waveguides. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2122–2125.

[98] Saliba, M.; Matsui, T.; Domanski, K.; Seo, J.-Y.; Ummadisingu, A.; Zakeeruddin, S. M.; Correa-Baena, J.-P.; Tress, W. R.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science* **2016**, *354*, 206–209.

[99] Slavney, A. H.; Smaha, R. W.; Smith, I. C.; Jaffe, A.; Umeyama, D.; Karunadasa, H. I. Che-

mical Approaches to Addressing the Instability and Toxicity of Lead–Halide Perovskite Absorbers. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 46–55.

[100] Wang, Z.; Shi, Z.; Li, T.; Chen, Y.; Huang, W. Stability of Perovskite Solar Cells : A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 1190–1212.

[101] Grancini, G.; Roldán-Carmona, C.; Zimmermann, I.; Mosconi, E.; Lee, X.; Martineau, D.; Narbey, S.; Oswald, F.; De Angelis, F.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nature Communications* **2017**, *8*, 15684.

[102] Babayigit, A.; Ethirajan, A.; Muller, M.; Conings, B. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nature Materials* **2016**, *15*, 247.

[103] Flora, G.; Gupta, D.; Tiwari, A. Toxicity of lead : A review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology* **2012**, *5*, 47–58.

[104] Hoefler, S. F.; Trimmel, G.; Rath, T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications : a review. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2017**, *148*, 795–826.

[105] Giustino, F.; Snaith, H. J. Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 1233–1240.

[106] Meng, W.; Wang, X.; Xiao, Z.; Wang, J.; Mitzi, D. B.; Yan, Y. Parity-Forbidden Transitions and Their Impact on the Optical Absorption Properties of Lead-Free Metal Halide Perovskites and Double Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 2999–3007.

[107] Norrby, L. J. Why is mercury liquid ? Or, why relativistic effects not get into chemistry textbooks ? *Chem. Educ.* **1991**, *68*, 110.

[108] Konstantakou, M.; Stergiopoulos, T. A critical review on tin halide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11518–11549.

[109] Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A.-A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3061–3068.

[110] Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics* **2014**, *8*, 489–494.

[111] Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8094–8099.

[112] Zhao, Z.; Gu, F.; Li, Y.; Sun, W.; Ye, S.; Rao, H.; Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. Mixed-Organic-Cation Tin Iodide for Lead-Free Perovskite Solar Cells with an Efficiency of 8.12*4*, 1700204–n/a, 1700204.

[113] Song, T.-B.; Yokoyama, T.; Stoumpos, C. C.; Logsdon, J.; Cao, D. H.; Wasielewski, M. R.; Aramaki, S.; Kanatzidis, M. G. Importance of Reducing Vapor Atmosphere in the Fabrication of Tin-Based Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 836–842.

[114] Kumar, M. H.; Dharani, S.; Leong, W. L.; Boix, P. P.; Prabhakar, R. R.; Baikie, T.; Shi, C.; Ding, H.; Ramesh, R.; Asta, M.; Graetzel, M.; Mhaisalkar, S. G.; Mathews, N. Lead-Free Halide Perovskite Solar Cells with High Photocurrents Realized Through Vacancy Modulation. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 7122–7127.

[115] Lee, S. J.; Shin, S. S.; Kim, Y. C.; Kim, D.; Ahn, T. K.; Noh, J. H.; Seo, J.; Seok, S. I. Fabrication of Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells through SnF 2 –Pyrazine

Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 3974–3977.

[116] Liao, W.; Zhao, D.; Yu, Y.; Shrestha, N.; Ghimire, K.; Grice, C. R.; Wang, C.; Xiao, Y.; Cimaroli, A. J.; Ellingson, R. J.; Podraza, N. J.; Zhu, K.; Xiong, R.-G.; Yan, Y. Fabrication of Efficient Low-Bandgap Perovskite Solar Cells by Combining Formamidinium Tin Iodide with Methylammonium Lead Iodide. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 12360–12363.

[117] Krishnamoorthy, T.; Ding, H.; Yan, C.; Leong, W. L.; Baikie, T.; Zhang, Z.; Sherburne, M.; Li, S.; Asta, M.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23829–23832.

[118] Cortecchia, D.; Dewi, H. A.; Yin, J.; Bruno, A.; Chen, S.; Baikie, T.; Boix, P. P.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Soci, C.; Mathews, N. Lead-free MA2CuClx Br4– x hybrid perovskites. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 1044–1052.

[119] Cui, X.-P.; Jiang, K.-J.; Huang, J.-H.; Zhang, Q.-Q.; Su, M.-J.; Yang, L.-M.; Song, Y.-L.; Zhou, X.-Q. Cupric bromide hybrid perovskite heterojunction solar cells. *Synthetic Metals* **2015**, *209*, 247–250.

[120] Park, B.-W.; Philippe, B.; Zhang, X.; Rensmo, H.; Boschloo, G.; Johansson, E. M. J. Bismuth Based Hybrid Perovskites A 3 Bi 2 I 9 (A : Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 6806–6813.

[121] Saparov, B.; Sun, J.-P.; Meng, W.; Xiao, Z.; Duan, H.-S.; Gunawan, O.; Shin, D.; Hill, I. G.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Thin-Film Deposition and Characterization of a Sn-Deficient Perovskite Derivative Cs 2 SnI 6. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 2315–2322.

[122] Hebig, J.-C.; Kühn, I.; Flohre, J.; Kirchartz, T. Optoelectronic Properties of (CH 3 NH 3) 3 Sb 2 I 9 Thin Films for Photovoltaic Applications. *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 309–314.

[123] Greul, E.; Petrus, M.; Binek, A.; Docampo, P.; Bein, T. Highly stable, phase pure Cs2AgBiBr6 double perovskite thin films for optoelectronic applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19972–19981.

[124] Klug, M. T.; Osherov, A.; Haghighirad, A. A.; Stranks, S. D.; Brown, P. R.; Bai, S.; Wang, J. T.-W.; Dang, X.; Bulović, V.; Snaith, H. J.; Belcher, A. M. Tailoring metal halide perovskites through metal substitution : influence on photovoltaic and material properties. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 236–246.

[125] van der Stam, W.; Geuchies, J. J.; Altantzis, T.; van den Bos, K. H. W.; Meeldijk, J. D.; Van Aert, S.; Bals, S.; Vanmaekelbergh, D.; de Mello Donega, C. Highly Emissive Divalent-Ion-Doped Colloidal CsPb 1– x M x Br 3 Perovskite Nanocrystals through Cation Exchange. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 4087–4097.

[126] Mir, W. J.; Jagadeeswararao, M.; Das, S.; Nag, A. Colloidal Mn-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 537–543.

[127] Zou, S.; Liu, Y.; Li, J.; Liu, C.; Feng, R.; Jiang, F.; Li, Y.; Song, J.; Zeng, H.; Hong, M.; Chen, X. Stabilizing Cesium Lead Halide Perovskite Lattice through Mn(II) Substitution for Air-Stable Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, jacs.7b04000.

[128] Zhu, J.; Yang, X.; Zhu, Y.; Wang, Y.; Cai, J.; Shen, J.; Sun, L.; Li, C. Room-Temperature Synthesis of Mn-Doped Cesium Lead Halide Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 4167–4171.

[129] Liu, H.; Wu, Z.; Shao, J.; Yao, D.; Gao, H.; Liu, Y.; Yu, W.; Zhang, H.; Yang, B. CsPb x Mn 1– x Cl 3 Perovskite Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio. *ACS Nano* **2017**, *11*, 2239–2247.

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

[131] Mostafa, M. F.; Willett, R. D. Magnetic Properties of Ferrous Chloride Complexes with Two-Dimensional Structures. *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 2213–2215.

[132] Huang, T. J.; Thiang, Z. X.; Yin, X.; Tang, C.; Qi, G.; Gong, H. (CH3NH3)2PdCl4 : A Compound with Two-Dimensional Organic–Inorganic Layered Perovskite Structure. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 2146–2152.

[133] Navas, J.; Sánchez-Coronilla, A.; Gallardo, J. J.; Cruz Hernández, N.; Piñero, J. C.; Alcántara, R.; Fernández-Lorenzo, C.; De los Santos, D. M.; Aguilar, T.; Martín-Calleja, J. New insights into organic–inorganic hybrid perovskite CH 3 NH 3 PbI 3 nanoparticles. An experimental and theoretical study of doping in Pb 2+ sites with Sn 2+ , Sr 2+ , Cd 2+ and Ca 2+. *Nanoscale* **2015**, *7*, 6216–6229.

[134] Pérez-del Rey, D.; Forgács, D.; Hutter, E. M.; Savenije, T. J.; Nordlund, D.; Schulz, P.; Berry, J. J.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. Strontium Insertion in Methylammonium Lead Iodide : Long Charge Carrier Lifetime and High Fill-Factor Solar Cells. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 9839–9845.

[135] Lehner, A. J.; Fabini, D. H.; Evans, H. A.; Hébert, C.-A.; Smock, S. R.; Hu, J.; Wang, H.; Zwanziger, J. W.; Chabinyc, M. L.; Seshadri, R. Crystal and Electronic Structures of Complex Bismuth Iodides A 3 Bi 2 I 9 (A = K, Rb, Cs) Related to Perovskite : Aiding the Rational Design of Photovoltaics. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 7137–7148.

[136] Hoye, R. L. Z.; Brandt, R. E.; Osherov, A.; Stevanović, V.; Stranks, S. D.; Wilson, M. W. B.; Kim, H.; Akey, A. J.; Perkins, J. D.; Kurchin, R. C.; Poindexter, J. R.; Wang, E. N.; Bawendi, M. G.; Bulović, V.; Buonassisi, T. Methylammonium Bismuth Iodide as a Lead-Free, Stable Hybrid Organic-Inorganic Solar Absorber. *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 2605–2610.

[137] Harikesh, P. C.; Mulmudi, H. K.; Ghosh, B.; Goh, T. W.; Teng, Y. T.; Thirumal, K.; Lockrey, M.; Weber, K.; Koh, T. M.; Li, S.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N. Rb as an Alternative Cation for Templating Inorganic Lead-Free Perovskites for Solution Processed Photovoltaics. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 7496–7504.

[138] Saparov, B.; Hong, F.; Sun, J.-P.; Duan, H.-S.; Meng, W.; Cameron, S.; Hill, I. G.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Thin-Film Preparation and Characterization of Cs 3 Sb 2 I 9 : A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 5622–5632.

[139] Shinada, M.; Sugano, S. Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. I. Bound and Unbound Exciton Absorption. *Journal of the Physical Society of Japan* **1966**, *21*, 1936–1946.

[140] Chakraborty, S.; Xie, W.; Mathews, N.; Sherburne, M.; Ahuja, R.; Asta, M.; Mhaisalkar, S. G. Rational Design : A High-Throughput Computational Screening and Experimental Validation Methodology for Lead-Free and Emergent Hybrid Perovskites. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 837–845.

[141] Zhao, X.-G.; Yang, J.-H.; Fu, Y.; Yang, D.; Xu, Q.; Yu, L.; Wei, S.-H.; Zhang, L. Design of Lead-Free Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells via Cation-Transmutation. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 2630–2638.

[142] Volonakis, G.; Filip, M. R.; Haghighirad, A. A.; Sakai, N.; Wenger, B.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 1254–1259.

[143] Volonakis, G.; Haghighirad, A. A.; Milot, R. L.; Sio, W. H.; Filip, M. R.; Wenger, B.; Johns-

ton, M. B. ; Herz, L. M. ; Snaith, H. J. ; Giustino, F. Cs 2 InAgCl 6 : A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 772–778.

[144] Volonakis, G. ; Haghighirad, A. A. ; Snaith, H. J. ; Giustino, F. Route to Stable Lead-Free Double Perovskites with the Electronic Structure of CH 3 NH 3 PbI 3 : A Case for Mixed-Cation [Cs/CH 3 NH 3 /CH(NH 2) 2] 2 InBiBr 6. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, 3917–3924.

[145] Wei, F. ; Deng, Z. ; Sun, S. ; Xie, F. ; Kieslich, G. ; Evans, D. M. ; Carpenter, M. A. ; Bristowe, P. D. ; Cheetham, A. K. The synthesis, structure and electronic properties of a lead-free hybrid inorganic–organic double perovskite (MA) 2 KBiCl 6 (MA = methylammonium). *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 328–332.

[146] Wei, F. ; Deng, Z. ; Sun, S. ; Zhang, F. ; Evans, D. M. ; Kieslich, G. ; Tominaka, S. ; Carpenter, M. A. ; Zhang, J. ; Bristowe, P. D. ; Cheetham, A. K. Synthesis and Properties of a Lead-Free Hybrid Double Perovskite : (CH 3 NH 3) 2 AgBiBr 6. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 1089–1094.

[147] Zhou, H. ; Chen, Q. ; Li, G. ; Luo, S. ; Song, T.-b. ; Duan, H.-S. ; Hong, Z. ; You, J. ; Liu, Y. ; Yang, Y. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* **2014**, *345*, 542–546.

[148] Unger, E. L. ; Bowring, A. R. ; Tassone, C. J. ; Pool, V. L. ; Gold-Parker, A. ; Cheacharoen, R. ; Stone, K. H. ; Hoke, E. T. ; Toney, M. F. ; McGehee, M. D. Chloride in Lead Chloride-Derived Organo-Metal Halides for Perovskite-Absorber Solar Cells. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 7158–7165.

[149] Li, Y. ; Sun, W. ; Yan, W. ; Ye, S. ; Peng, H. ; Liu, Z. ; Bian, Z. ; Huang, C. High-Performance Planar Solar Cells Based On CH 3 NH 3 PbI 3- x Cl x Perovskites with Determined Chlorine Mole Fraction. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 4867–4873.

[150] Starr, D. E. ; Sadoughi, G. ; Handick, E. ; Wilks, R. G. ; Alsmeier, J. H. ; Kohler, L. ; Gorgoi, M. ; Snaith, H. J. ; Bar, M. Direct observation of an inhomogeneous chlorine distribution in CH3NH3PbI3-xClx layers : surface depletion and interface enrichment. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1609–1615.

[151] Hwang, T. ; Cho, D. ; Kim, J. ; Kim, J. ; Lee, S. ; Lee, B. ; Kim, K. H. ; Hong, S. ; Kim, C. ; Park, B. Investigation of chlorine-mediated microstructural evolution of CH3NH3PbI3(Cl) grains for high optoelectronic responses. *Nano Energy* **2016**, *25*, 91–99.

[152] Zhang, W. et al. Ultrasmooth prganic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. *Nature Commun.* **2015**, *6*, 6142.

[153] Pellegrino, G. ; Colella, S. ; Deretzis, I. ; Condorelli, G. G. ; Smecca, E. ; Gigli, G. ; La Magna, A. ; Alberti, A. Texture of MAPbI3 Layers Assisted by Chloride on Flat TiO2 Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 19808–19816.

[154] Qing, Jian and Chandran, Hrisheekesh-Thachoth and Cheng, Yuan-Hang and Liu, Xiao-Ke and Li, Ho-Wa and Tsang, Sai-Wing and Lo, Ming-Fai and Lee, Chun-Sing, Chlorine Incorporation for Enhanced Performance of Planar Perovskite Solar Cell Based on Lead Acetate Precursor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 23110–23116.

[155] Wang, Q. ; Lyu, M. ; Zhang, M. ; Yun, J.-H. ; Chen, H. ; Wang, L. Transition from the Tetragonal to Cubic Phase of Organohalide Perovskite : The Role of Chlorine in Crystal Formation of CH3NH3PbI3 on TiO2 Substrates. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 4379–4384.

[156] Hilhorst, J. ; Marschall, F. ; Tran Thi, T. N. ; Last, A. ; Schulli, T. Full-field X-ray diffraction mi-

croscopy using polymeric compound refractives lenses. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 1882–1888.

[157] Abràmoff, M. D.; Magalhães, P. J.; Ram, S. J. Image processing with ImageJ. *Biophot. Int.* **2004**, *11*, 36–42.

[158] Lee, J.-W.; Lee, T.-Y.; Yoo, P. J.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Park, N.-G. Rutile TiO2-based perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 9251.

[159] Yella, A.; Heiniger, L.-P.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Nanocrystalline rutile electron extraction layer enables low- temperature solution processed perovskite photovoltaics with 13.7% efficiency. *Nano Letters* **2014**, *14*, 2591–2596.

[160] Mosconi, E.; Ronca, E.; De Angelis, F. First-Principles Investigation of the TiO2/Organohalide Perovskites Interface : The Role of Interfacial Chlorine. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2619–2625.

[161] Snaith, H. J.; Abate, A.; Ball, J. M.; Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Wang, J. T.-W.; Wojciechowski, K.; Zhang, W. Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 1511–1515.

[162] Sanchez, R. S.; Gonzalez-Pedro, V.; Lee, J.-W.; Park, N.-G.; Kang, Y. S.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J. Slow Dynamic Processes in Lead Halide Perovskite Solar Cells. Characteristic Times and Hysteresis. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2357–2363.

[163] Ahn, N.; Son, D.-Y.; Jang, I.-H.; Kang, S. M.; Choi, M.; Park, N.-G. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8696–8699.

[164] Tidhar, Y.; Edri, E.; Weissman, H.; Zohar, D.; Hodes, G.; Cahen, D.; Rybtchinski, B.; Kirmayer, S. Crystallization of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskites : Implications for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13249–13256.

[165] Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T.-Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 3151–3157.

[166] Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.-Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells : improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1989–1997.

[167] Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Grotevent, M. J.; Kovalenko, M. V. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX 3 , X = Cl, Br, I). *Nano Letters* **2015**, *15*, 5635–5640.

[168] Sutton, R. J.; E., E. G.; L., M.; S., P. E.; A., K. B.; B., P. J.; T., H. M.; B., J. M.; A., H. A.; T., M. D.; J., S. H. Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502458.

[169] Eperon, G. E. et al. Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps. *Science* **2016**, *354*, 861–865.

[170] McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M. Cs 2 AgBiX 6 (X = Br, Cl) : New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 1348–1354.

[171] Slavney, A. H.; Hu, T.; Lindenberg, A. M.; Karunadasa, H. I. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. *Journal of*

the American Chemical Society **2016**, *138*, 2138–2141.

[172] Gaultois, M. W.; Sparks, T. D.; Borg, C. K. H.; Seshadri, R.; Bonificio, W. D.; Clarke, D. R. Data-driven review of thermoelectric materials : performance and resource considerations. *Chem. Mater* **2013**, *25*, 2911–2920.

[173] Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites : new tricks for an old dog. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4712–4715.

[174] Shi, C.; Yu, C.-H.; Zhang, W. Predicting and Screening Dielectric Transitions in a Series of Hybrid Organic-Inorganic Double Perovskites via an Extended Tolerance Factor Approach. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 5798–5802.

[175] Pauling, L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society* 1367–1400.

[176] Arend, H.; Huber, W.; Mischgofsky, F.; Richter-Van Leeuwen, G. Layer perovskites of the (CnH2n+1NH3)2MX4 and NH3(CH2)mNH3MX4 families with M = Cd, Cu, Fe, Mn OR Pd and X = Cl OR Br : Importance, solubilities and simple growth techniques. *Journal of Crystal Growth* **1978**, *43*, 213–223.

[177] Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites : a revised system. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4548–4556.

[178] Baikie, T.; Barrow, N. S.; Fang, Y.; Keenan, P. J.; Slater, P. R.; Piltz, R. O.; Gutmann, M.; Mhaisalkar, S. G.; White, T. J. A combined single crystal neutron/X-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance study of the hybrid perovskites CH 3 NH 3 PbX 3 (X = I, Br and Cl). *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9298–9307.

[179] Jacobsson, T. J.; Pazoki, M.; Hagfeldt, A.; Edvinsson, T. Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells : Theory and Preliminary Experiments on CH 3 NH 3 SrI 3. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 25673–25683.

[180] Tilchin, J.; Dirin, D. N.; Maikov, G. I.; Sashchiuk, A.; Kovalenko, M. V.; Lifshitz, E. Hydrogen-like Wannier–Mott Excitons in Single Crystal of Methylammonium Lead Bromide Perovskite. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6363–6371.

[181] Liu, M.; Zhong, G.; Yin, Y.; Miao, J.; Li, K.; Wang, C.; Xu, X.; Shen, C.; Meng, H. Aluminum-Doped Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals with Stable Blue Photoluminescence Used for Display Backlight. *Advanced Science* **2017**, *4*, 1700335–n/a, 1700335.

[182] Filip, M. R.; Giustino, F. Computational Screening of Homovalent Lead Substitution in Organic–Inorganic Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 166–173.

[183] Weerd, C. d.; Lin, J.; Gomez, L.; Fujiwara, Y.; Suenaga, K.; Gregorkiewicz, T. Hybridization of Single Nanocrystals of Cs4PbBr6 and CsPbBr3. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 19490–19496.

[184] Sharma, S.; Weiden, N.; Weiss, A. Phase diagrams of quasibinary systems of the type : . *Z. Phys. Chem.* **1992**, *175*.

[185] Ringwood, A. E. The Principles Governing Trace Element Distribution During Magmatic Crystallization 0.1. The Influence of Electronegativity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1955**, *7*, 189–202.

[186] Yunakova, O. N.; Miloslavskii, V. K.; Kovalenko, E. N. Exciton absorption spectrum of thin CsPbI3 and Cs4PbI6 films. *Optics and Spectroscopy* **2012**, *112*, 91–96.

[187] Liang, P.-W.; Chueh, C.-C.; Williams, S. T.; Jen, A. K.-Y. Roles of fullrene-based interlayers in enhancing the performance of organometal perovskite thin-film solar cells. *Advanced Energy*

Materials **2015**, *5*, 14023321.

Résumé

Les composés pérovskites halogénés AMX_3 (A^+ est un cation organique ou inorganique monovalent : Cs^+, méthylammonium $[CH_3NH_3]^+$; M^{2+} un cation métallique bivalent comme le Pb^{2+} et X^- un anion halogénure I^-, Br^- ou Cl^-) possèdent des propriétés remarquables pour les absorbeurs des cellules photovoltaïques. La structure pérovskite offre la possibilité de moduler facilement les propriétés des matériaux en modifiant leur composition chimique : leur largeur de bande interdite peut être ajustée en variant la nature de l'halogène. Les travaux menés au sein de cette thèse portent sur l'élaboration et la caractérisation approfondie de matériaux pérovskites halogénés mixtes – c'est-à-dire avec un mélange d'ions sur les sites A, M ou X – de faibles dimensions tels que les couches minces et les nanocristaux.

Un protocole de fabrication de cellules pérovskites de référence avec les absorbeurs $CH_3NH_3PbI_3$ et $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ et un rendement dépassant 10 % ont été établi. Ceci a permis de fabriquer des couches minces pérovskites avec une épaisseur contrôlée et de manière reproductible sur différents substrats de TiO_2 (compact, mésoporeux ou monocristallin). L'étude de ces couches par diffraction des rayons X au laboratoire et au synchrotron a mis en évidence une orientation préférentielle (001) des cristallites pour $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ quel que soit le type de substrats de TiO_2. En utilisant un substrat TiO_2 monocristallin nous démontrons pour la première fois que le degré d'orientation et la taille des grains sont fortement augmentés (taux de couverture de surface 80 %) par rapport aux substrats contenant du TiO_2 mésoporeux ou une couche compacte polycristalline. La présence du chlore à l'interface TiO_2–pérovskite et la faible rugosité du substrat sont des facteurs clés favorisant la croissance de cristallites orientés.

Dans la deuxième partie de la thèse, l'influence de la substitution partielle du Pb^{2+} par des cations métalliques homovalents non toxiques (alcalino-terreux et métaux de transitions 3d) sur la structure et les propriétés optiques des nanocristaux pérovskites hybrides et inorganiques a été étudiée. La morphologie et la taille des nanocristaux hybrides $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ synthétisés par méthode de reprécipitation est largement impactée malgré une faible substitution (x : maximum 6 % avec Mg^{2+}). Au contraire dans les nanocristaux inorganiques $CsPb_{1-x}M_xX_3$, synthétisés par injection à chaud, jusqu'à 16 % du Pb^{2+} peut être remplacé par du Mg^{2+} ou du Sr^{2+} en conservant leur taille, forme, structure, propriétés d'absorption et de photoluminescence. Pour un taux de substitution plus élevé (une valeur maximale de 22 % a été atteinte), la formation de la structure Cs_4PbX_6 est favorisée.

Summary

Metal halide perovskites AMX_3 (A^+ is an organic or inorganic cation: Cs^+ methylammonium $[CH_3NH_3]^+$; M^{2+} is a metallic cation such as Pb^{2+} and X^- a halide anion I^-, Br^- or Cl^-) have remarkable properties as solar cell absorbers. In the perovskite structural framework the properties of the materials can be easily tailored by modifying their chemical composition. Changing for example the halide anion modulates their band gap. This thesis deals with the synthesis and the advanced characterisation of mixed halide perovskite materials – i.e. with mixed ions on the same site A, M or X – of low dimensions such as thin films and nanocrystals.

A fabrication protocol was developed for reference solar cells with $CH_3NH_3PbI_3$ and $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ absorbers yielding a power conversion efficiency over 10 %. The perovskite thin films could be fabricated with a controlled thickness and a high reproducibility on different TiO_2 substrates (compact, mesoporous or monocrystalline). The study of these thin films by laboratory and synchrotron X-ray diffraction showed that the $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ crystallites exhibit a preferential (001) orientation on any kind of TiO_2 substrate. By using monocristalline TiO_2 substrates we showed for the first time that the degree of orientation and the grain size increased considerably (the surface coverage was determined to be 80 %) compared to mesoporous and compact polycrystalline TiO_2 substrates. The presence of chlorine at the TiO_2–perovskite interface and the low surface roughness of the substrate are key factors, which promote the growth of highly oriented crystallites.

In the second part of the thesis, the influence of the partial substitution of lead with non-toxic homovalent metal cations (alcaline earth, 3d transition metals) on the structural and optical properties of hybrid and inorganic perovskite nanocrystals was studied. The morphology and the size of $MAPb_{1-x}M_xBr_3$ hybrid nanocrystals synthesised by reprecipitation is clearly affected despite the low substitution (x: maximum 6 % with Mg^{2+}). Conversely, in $CsPb_{1-x}M_xX_3$ inorganic nanocrystals synthesised by hot injection, up to 16 % of Pb^{2+} could be replaced by Mg^{2+} or Sr^{2+}, while keeping their size, shape, structure, absorption and photoluminescence properties. With a higher substitution ratio (up to 22 % was achieved), the formation of the Cs_4PbX_6 structure is favoured.