



HAL
open science

Etude des matériaux pérovskites pour la détection directe des rayonnements ionisants

Smaïl Amari

► **To cite this version:**

Smaïl Amari. Etude des matériaux pérovskites pour la détection directe des rayonnements ionisants. Cristallographie. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT: 2020GRALI039 . tel-03051987

HAL Id: tel-03051987

<https://theses.hal.science/tel-03051987v1>

Submitted on 10 Dec 2020

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie des matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Smaïl AMARI

Thèse dirigée par **Julien ZACCARO**, Université Grenoble Alpes,

préparée au sein du **Laboratoire CEA Grenoble/LITEN**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Etude des matériaux pérovskites pour la détection directe des rayonnements ionisants

Study of perovskite materials for direct detection of ionizing radiation

Thèse soutenue publiquement le **5 octobre 2020**,
devant le jury composé de :

Monsieur Julien ZACCARO

Chargé de recherche, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

Monsieur Stéphane VEESLER

Directeur de recherche, CINA M – Aix-Marseille Université, Rapporteur

Monsieur Thomas DEVIC

Chargé de recherche, Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes), Rapporteur

Monsieur Didier CHAUSSENDE

Directeur de recherche, SIMaP – Université Grenoble Alpes, Président du jury

Monsieur Hugues CABANE

Ingénieur, Cristal Innov, Invité

Monsieur Vladimir OUSPENSKI

Ingénieur, Saint-Gobain, Invité

Monsieur Jean-Marie VERILHAC

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Invité, Encadrant de thèse

Monsieur Alain IBANEZ

Directeur de recherche, Université Grenoble Alpes, Invité, Encadrant de thèse

Monsieur Eric GROS D'AILLON

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Invité, Encadrant de thèse



Je remercie Monsieur Stéphane Veessler et Monsieur Thomas Devic d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Je remercie également Monsieur Didier Chaussende d'avoir accepté d'être examinateur, et Monsieur Hugues Cabane et Monsieur Vladimir Ouspenski d'avoir accepté de participer à ma soutenance de thèse.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes encadrants : Monsieur Julien Zaccaro, Monsieur Jean-Marie Verilhac, Monsieur Alain Ibanez, et Monsieur Eric Gros d'Aillon. Ils m'ont tout d'abord permis de participer à ce projet ambitieux de l'étude des matériaux pérovskites pour la détection directe des rayonnements ionisants. Ils m'ont donné un cadre de travail exceptionnel ! J'ai non seulement eu la chance de pouvoir travailler à la fois au CEA Liten et Leti, et à l'institut Néel du CNRS, mais également avec des doctorants (Oriane Bassens et Javier Mayen) et postdoctorants (Marian Chapran) sur ce même projet. Je les remercie également pour nos discussions scientifiques allant de la croissance cristalline à l'élaboration de dispositifs détecteurs de rayons X et leur utilisation en radiographie médicale. En particulier, je remercie mon directeur de thèse, Monsieur Julien Zaccaro. L'étude difficile de la croissance de monocristaux de la pérovskite hybride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ en solution n'aurait pas été possible sans son expertise en croissance cristalline. Il m'a donné les meilleures conditions pour travailler, depuis l'usinage de pièces des montages pour les croissances cristallines, aux moyens pour suivre les croissances et des moyens de caractérisations de la qualité cristalline. Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Marie Verilhac pour sa grande disponibilité et ses efforts constants pour compléter, renforcer, et valoriser mes travaux de thèse.

Ce travail a été possible grâce à de nombreuses personnes tout au long de mon doctorat. En particulier, merci à Oriane pour tout son travail côté caractérisations des propriétés électroniques des dispositifs. Merci à Jérôme Debray pour ses conseils concernant le polissage et tout le temps passé dans son atelier. Merci à Mathieu Salaun et Stéphane Grenier pour les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal qu'ils ont effectué, ainsi que pour nos discussions. Merci à Sylvie Motellier pour les séries de mesure d'ICP-MS. Merci à Pierre-Alain Bayle pour nos discussions au sujet de la spectroscopie RMN. Merci à Latifa Abbassi entre autres pour le dépôt d'électrodes. Merci à Géraldine Lorin pour ses mesures de spectroscopie en transmission et réflexion en sphère d'intégration, et à Alexandre Pereira entre autres pour m'avoir fait découvrir le très utile logiciel MiePlot. Merci à Florent Blondelle et Sabine Douillet pour leur aide concernant LabVIEW. Je remercie également tous les membres des laboratoires des composants organiques et hétérogènes du CEA Liten et l'équipe OPTIMA de l'Institut Néel du CNRS pour leur accueil durant ces trois années. Je leur dois d'avoir pu travailler dans un cadre agréable.

Je dois également ce cadre de travail agréable aux doctorants des laboratoires dans lesquels j'ai travaillé. Merci à (ser) Alexandra, Pierre G, et Augustin pour tous nos moments passé ensemble ! Merci aussi à Jérémy, Emre, Hippolyte, Laurie, et le faux tyran

du bureau F218 (Marco). Je remercie également les anciens doctorants du SCSF : Tamara, Pierre L, Alexandre, Clara H, et Julie.

Je remercie enfin Clara Senneville, mon épouse. Elle s'est occupée de nos deux enfants tout au long du confinement : ceux qui les connaissent savent l'énergie que cela demande ! Je lui dois chaque heure que j'ai pu passer à écrire mon manuscrit. D'ailleurs, sans elle et nos enfants le confinement serait vite devenu pénible. Elle a aussi été mon plus grand soutien tout au long de mon doctorat.

Introduction	1
Chapitre 1. Les pérovskites hybrides pour la radiographie médicale	5
1. Matériaux pour la radiographie médicale	7
2. Procédés d'élaboration des pérovskites hybrides en solution	14
3. Généralités sur la croissance cristalline en solution	18
Chapitre 2. Etude chimique et thermodynamique du système solution/cristal	41
1. Etude de la spéciation du Pb(+II)	43
2. Stabilité chimique et thermique du système solution/cristal	57
3. Solubilité de MAPbBr ₃	65
4. Conclusions du chapitre 2	72
Chapitre 3. Croissance de monocristaux de MAPbBr ₃ en solution	77
1. Croissance dans le DMF sur la base des travaux de la littérature	79
2. Optimisation des conditions de croissance dans le DMF	83
3. Croissance en régime de convection forcée	119
4. Conclusions du chapitre 3	128
Chapitre 4. Effets des conditions de croissance sur les défauts cristallins	131
1. Caractérisation des défauts cristallins dans des cristaux d'épaisseur millimétrique de MAPbBr ₃	133
2. Récapitulatif des différentes conditions de croissance utilisées	141
3. Caractérisations des défauts cristallins étendus	142
4. Caractérisation des inclusions	155
5. Conclusions du chapitre 4	178
Chapitre 5. Impact des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des dispositifs détecteur des rayons X à base de MAPbBr ₃	183
1. Elaboration d'un dispositif photodétecteur	185
2. Caractérisation des propriétés électroniques	189
3. Effet des défauts cristallins sur la résistivité et la sensibilité des détecteurs X	193
4. Propriétés électroniques moyennes des dispositifs	203
5. Conclusions du chapitre 5	205
Conclusions générales et perspectives	209
Annexes	215

ATD	Analyse Thermique Différentielles
AVC	<i>Anti-solvent Vapor Crystallization</i>
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
GBL	γ -Butyrolactone
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ITC	<i>Inverse Temperature Crystallization</i>
MA ⁺	Cation méthylammonium
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PDMS	Polydiméthylsilane
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
SCLC	<i>Space Charge Limited Current</i>
TFT	<i>Thin-Film Transistor</i>
TG	Thermogravimétrie
TMS	Tétraméthylsilane
ToF	<i>Time of Flight</i>
ToF-SIMS	<i>Time of Flight-Secondary-Ion Mass Spectrometry</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectrometry</i>

% mas	Pourcentage de fraction massique
% mol	Pourcentage de fraction molaire
α	Coefficient d'atténuation linéaire
β_n	N-ième constante de formation globale d'un complexe
$\Delta_r H^\circ$	Enthalpie standard de réaction
$\Delta_r S^\circ$	Entropie standard de réaction
θ	Angle de Bragg
λ	Longueur d'onde
μ	Potentiel chimique
ρ	Masse volumique
σ	Sursaturation relative
σ_{hkl}	Contrainte normale au plan cristallographique (hkl)
τ	Coefficient de diffusion
τ_{hkl}	Contrainte tangentielle au plan cristallographique (hkl)
a	Coefficient d'absorption
A_c	Aire de la surface d'un cristal
$C(X)$	Concentration massique ou molaire de l'espèce X introduite en solution
$[X]$	Concentration molaire de l'espèce X, dissoute en solution
d	Diamètre des inclusions
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire des plans cristallographiques (hkl)
E	Module de Young
e	Epaisseur
G	Module de cisaillement
Gr	Grossissement
I	Force ionique
K_s	Produit de solubilité
L	Dimension caractéristique d'un cristal
M	Masse molaire
m	Masse
N	Quantité de matière en nombre
n	Indice optique
N^*	Densité d'inclusions
ON	Ouverture numérique
P	Pression
ppm	Partie par million
Q	Efficacité de diffusion
R	Constante des gaz parfaits
r	rapport molaire des précurseurs $PbBr_2$ et $MABr$
s	Solubilité

T	Température
t	Temps
$T_{\text{éq}}$	Température d'équilibre solution/cristal
V	Volume
V_c	Volume d'un cristal
V_s	Volume de solution
w	Fraction massique
X	Fraction molaire
$x(X)$	Rapport molaire du complexe X sur la quantité de PbBr_2
x_t	Paramètre de taille
z_{tot}	Profondeur de champ

Depuis la fin des années 2000, les pérovskites hybrides organique-inorganique de type halogénure de plomb ont montré leur potentiel pour de nombreuses applications optoélectroniques, dont notamment les cellules solaires avec des rendements avoisinant les 25 % en cellule simple jonction.^{1,2} Le potentiel de ces matériaux pour la détection des rayonnements ionisants est étudié depuis maintenant quelques années.^{3,4} Ce sont des candidats prometteurs pour la radiographie médicale, notamment du fait de leur forte absorption des rayons X et de leur produit mobilité-temps de vie des porteurs de charge élevé.⁵⁻⁷ Ils pourraient permettre un fort gain en résolution spatiale et en sensibilité par rapport aux détecteurs de rayons X actuellement sur le marché, donc une amélioration significative du contraste des images. De telles améliorations sont essentielles pour une meilleure prise en charge des patients, en particulier pour les maladies cardiovasculaires et les maladies pulmonaires, qui sont les deux premières causes de décès dans le monde. Elles permettraient un diagnostic des patients dès les premiers stades de leur maladie, accroissant ainsi significativement leurs chances de guérison. De plus, elles permettraient de limiter les doses administrées aux patients, donc de limiter les risques de cancer par irradiation. Cela est particulièrement important dans le cas d'une intervention coronarienne, qui nécessite une irradiation continue de rayons X pour contrôler le placement précis du stent.

Cette famille de matériaux est généralement qualifiée de tolérante aux défauts de par leur structure de bande particulière. Cependant, il n'y a dans la littérature que très peu d'études de l'impact des défauts cristallins présents dans les cristaux de pérovskites hybrides sur les propriétés électroniques d'intérêts pour la détection des rayonnements ionisants. De manière générale, les travaux présentés font état de cristaux élaborés en solution dans des conditions de croissance peu, voire non maîtrisées, et leurs défauts cristallins sont mal caractérisés. Dans le cas des semi-conducteurs commerciaux pour la détection directe des rayonnements ionisants comme le CdTe, plusieurs études mettent en avant les effets négatifs des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des dispositifs.⁸⁻¹⁵ Dans ce contexte, il est important d'étudier l'impact des défauts également dans le cas des détecteurs à base de semi-conducteurs pérovskites.

Notre travail a porté sur l'étude de l'impact des conditions de croissances de cristaux en solution de la pérovskite hybride de formule chimique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr₃) sur leurs défauts cristallins et les propriétés optoélectroniques des dispositifs de détection des rayons X. Mon travail s'est plus particulièrement attaché à l'étude de l'impact des conditions de croissance sur les défauts cristallins, et sur l'élaboration des dispositifs photodétecteurs. En parallèle, le travail de thèse complémentaire d'Oriane Baussens, doctorante au CEA Leti, s'est focalisé sur l'impact des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des détecteurs de rayon X. L'un des intérêts de cette étude a également été de déterminer le potentiel des détecteurs à base de monocristaux de MAPbBr₃ présentant de faibles teneurs en défauts cristallins.

L'élaboration en solution de cristaux de haute qualité cristalline nécessite une bonne compréhension des mécanismes de croissance en solution et de formation des défauts cristallins. Ces notions seront introduites dans le chapitre 1. Elle nécessite également la connaissance de la nature et la réactivité des espèces en solution dans les systèmes solvant/MAPbBr₃ utilisés pour les croissances. Ce point fera l'objet du chapitre 2. La chimie de ces solutions (spéciation du Pb(+II), oxydation du Br(-I)) est peu étudiée dans la littérature, alors qu'elle peut avoir des impacts importants sur la croissance en solution, et donc sur la qualité cristalline des cristaux obtenus. La prise en considération de ces équilibres nous a guidé dans le choix des solvants et des conditions de croissances, et nous a permis d'expliquer plusieurs observations expérimentales.

Le chapitre 3 traitera de l'étude des effets des conditions de croissance sur la qualité cristalline. Notre point de départ a été les croissances décrites dans la littérature. Les conditions de croissances alors utilisées étaient rudimentaires. Nous montrerons que ces conditions sont peu reproductibles en l'état et conduisent à des cristaux de qualité cristalline non maîtrisée. Nous avons mis au point un nouveau modèle de croissance permettant l'optimisation rapide des conditions de croissance afin d'adapter la forme des profils de température en se basant sur les mécanismes et la cinétique des croissances en solution. Ces conditions ont permis l'optimisation significative de la qualité des cristaux, ainsi que de la stabilité et la reproductibilité du procédé de croissance.

Les caractérisations qualitatives et quantitatives des défauts cristallins dans les cristaux obtenus seront l'objet du chapitre 4. Nous présenterons les méthodes de caractérisations mises au point en prenant en compte les spécificités des cristaux de MAPbBr₃. Ces techniques ont permis un inventaire avancé des différents types de défauts et d'en quantifier certains. Nous montrerons l'effet des conditions de croissances sur les contraintes internes, dislocations, inclusions, et impuretés. Enfin, l'impact de ces défauts sur la résistivité et la sensibilité des dispositifs détecteurs de rayons X sera présenté dans le chapitre 5.

- (1) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (2) NREL. Best Research Cell efficiency <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- (3) Ahmadi, M.; Wu, T.; Hu, B. A Review on Organic-Inorganic Halide Perovskite Photodetectors: Device Engineering and Fundamental Physics. *Adv. Mater.* **2017**, 1605242. <https://doi.org/10.1002/adma.201605242>.
- (4) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (5), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nmat3911>.
- (5) Absorbance photons X simulée <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom2>.
- (6) Wei, W.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Wei, H.; Fang, Y.; Wang, Q.; Deng, Y.; Li, T.; Gruverman, A.; Cao, L.; Huang, J. Monolithic Integration of Hybrid Perovskite Single Crystals with Heterogeneous Substrate for Highly Sensitive X-Ray Imaging. *Nat. Photonics* **2017**, *11* (5), 315–321. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.43>.
- (7) Wei, H.; DeSantis, D.; Wei, W.; Deng, Y.; Guo, D.; Savenije, T. J.; Cao, L.; Huang, J. Dopant Compensation in Alloyed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskite Single Crystals for Gamma-Ray Spectroscopy. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 826–833.
- (8) Sun, Y.; Thompson, S. E.; Nishida, T. *Strain Effect in Semiconductors*; Springer US: Boston, MA, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0552-9>.
- (9) Buis, C. Etude Des Corrélations Entre Les Défauts Structuraux et Les Inhomogénéités Spatiales Des Détecteurs de Rayons X à Base de CdTe Pour l'imagerie Médicale. PhD Thesis, 2013.
- (10) List, R. S. Electrical Effects of Dislocations and Other Crystallographic Defects in Hg 0.78 Cd 0.22 Te n-on-p Photodiodes. *J. Electron. Mater.* **1993**, *22* (8), 1017–1025.
- (11) Mahajan, S. Defects in Semiconductors and Their Effects on Devices. *Acta Mater.* **2000**, *48* (1), 137.
- (12) Kurtz, A. D.; Kulin, S. A.; Averbach, B. L. Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors. *Phys. Rev.* **1956**, *101* (4), 1285.
- (13) Mataré, H. F. *Defect Electronics in Semiconductors*; Wiley-Interscience: New York, 1971.
- (14) Tilli, M.; Haapalinna, A. Properties of Silicon. In *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*; Elsevier, 2015; pp 3–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-29965-7.00001-4>.
- (15) Figielski, T. Dislocations as Electrically Active Centres in Semiconductors—Half a Century from the Discovery. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (48), 12665.

1

Les pérovskites hybrides pour la radiographie médicale

Contenu du chapitre

1.	Matériaux pour la radiographie médicale.....	7
1.1.	Semi-conducteurs pour la conversion directe des rayons X.....	7
1.2.	Intérêts des pérovskites à base d'halogénures de plomb pour la détection X	9
2.	Procédés d'élaboration des pérovskites hybrides en solution.....	14
2.1.	Elaboration de couches minces.....	14
2.2.	Croissance de cristaux millimétriques.....	15
3.	Généralités sur la croissance cristalline en solution.....	18
3.1.	Equilibre thermodynamique en solution.....	18
3.2.	Sursaturation.....	20
3.3.	Limite de zone métastable.....	21
3.4.	Cristallogenèse en solution.....	23
3.4.1.	Mécanismes de la croissance cristalline en solution.....	23
3.4.2.	Les différentes méthodes de cristallogenèse en solution.....	25
3.5.	Les défauts cristallins.....	28
3.5.1.	Défauts ponctuels.....	28
3.5.1.	Défauts unidimensionnels.....	29
3.5.2.	Défauts bidimensionnels.....	31
3.5.3.	Défauts tridimensionnels.....	31



1. Matériaux pour la radiographie médicale

Les imageurs de rayons X matriciels sont constitués d'une matrice de pixels, dont chacun contient un ou plusieurs transistors (*Thin-Film Transistor*, TFT, ou *Complementary Metal Oxide Semiconductor*, CMOS). Cette matrice est recouverte d'une couche permettant la détection directe ou indirecte des photons X. Les détecteurs dits directs permettent la conversion des photons X directement en charges électroniques au sein d'un même matériau semi-conducteur. Les détecteurs dits indirects sont constitués d'une couche de matériau scintillateur qui convertit les photons X en photons moins énergétiques (gamme visible), et d'un dispositif de type photodiode qui convertit ensuite ces photons en charges électroniques. Les photons de la gamme du visible générés par l'absorption d'un photon X dans le scintillateur sont diffusés de manière isotrope (source lambertienne), ce qui tend à limiter la résolution spatiale des détecteurs indirects (Figure 1-1). Par comparaison, dans le cas de la conversion directe, les photons X sont absorbés dans le volume de la couche semi-conductrice, et les paires électron-trou photogénérées sont drainées vers les électrodes sous l'effet du champ électrique, ce qui permet de limiter leur diffusion et d'améliorer la résolution spatiale des détecteurs.

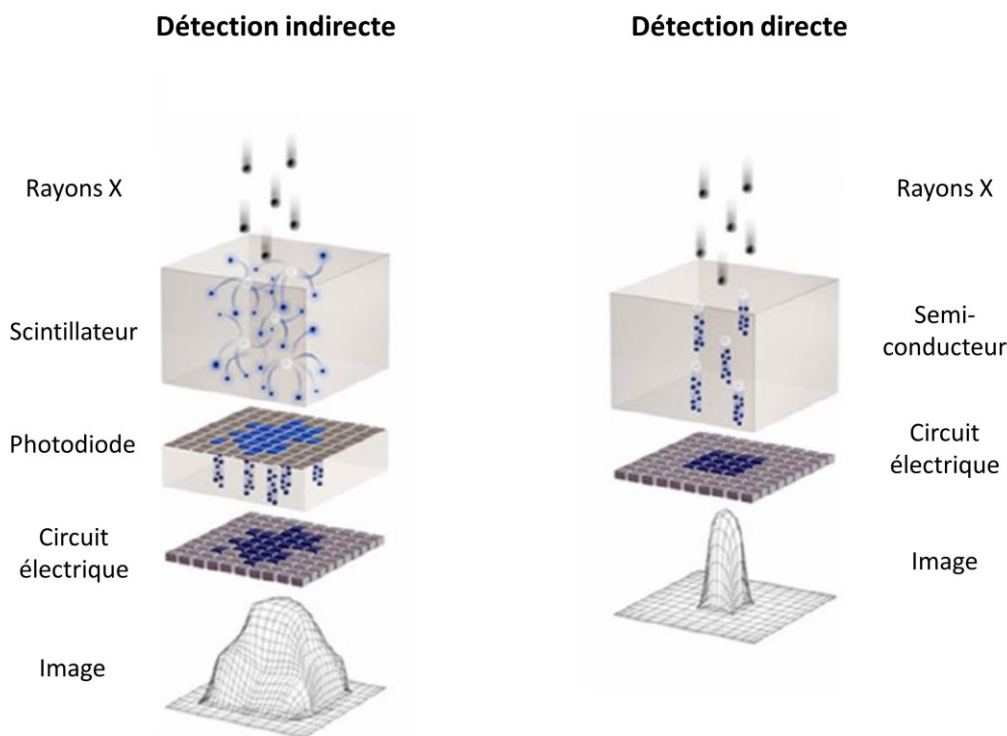


Figure 1-1. Comparaison entre la conversion indirecte et directe des photons X.

Reproduit à partir de la référence 1.

1.1. Semi-conducteurs pour la conversion directe des rayons X

La radiographie médicale nécessite la détection de photons X d'énergies comprises entre 20 keV et 120 keV et sur des surfaces pouvant aller jusqu'à $40 \times 40 \text{ cm}^2$. Les

détecteurs indirects utilisant des couches de scintillateur de CsI dopé thallium microstructurées ou de Gd_2O_2S (« Gadox ») ont l'avantage de pouvoir être produits sur des surfaces étendues et à un coût compétitif. Néanmoins, leurs performances restent limitées en termes de sensibilité et de contraste des images qu'ils génèrent. C'est pourquoi, le développement de matériaux semi-conducteurs pour le développement de détecteurs directs est un enjeu majeur pour la radiographie médicale. Un tel matériau semi-conducteur doit avoir plusieurs caractéristiques clés :²

- une forte absorption ($> 90 \%$) des rayons X dans la gamme d'énergie d'intérêt, pour permettre par la suite la plus grande génération de charge photogénérées et ainsi la plus grande sensibilité du détecteur. Chaque photon X non absorbé irradie le patient sans participer à son diagnostic. On favorisera donc des matériaux contenant des éléments de numéros atomiques Z élevés et de haute densité ;³
- une énergie de génération de paire électron/trou la plus faible possible, afin que l'absorption d'un photon permette la génération du plus grand nombre de porteurs de charge, et donc la plus grande sensibilité du détecteur. De ce point de vue, le matériau semi-conducteur devrait donc avoir une bande interdite aussi étroite que possible. Néanmoins, un compromis est à trouver dans la mesure où une bande interdite trop étroite peut générer des porteurs thermiques et augmenter le courant d'obscurité et le bruit associé ;
- un produit mobilité des porteurs de charge - temps de vie des porteurs de charge (produit $\mu\tau$) élevé pour au moins un type des porteurs de charge. Ainsi, une efficacité élevée de la collecte de charge sous une différence de potentiels modérée ($< 500 \text{ V}$) est possible ;
- une résistivité élevée, afin que la différence de potentiel appliquée pour collecter les charges photogénérées provoque le passage du plus faible nombre de charges possible dans le semi-conducteur en l'absence de photon incident (courant d'obscurité). Le rapport signal sur bruit du détecteur sera alors maximisé ;
- être stable sous rayons X et dans le temps ;
- pouvoir être élaboré avec des taux de défauts suffisamment bas pour éviter la perte des charges photogénérées ;
- pouvoir être élaboré et intégré au dispositif final à bas coût.

Le sélénium amorphe et le CdTe monocristallin sont les matériaux qui remplissent aujourd'hui au mieux ce cahier des charges. Ils ne permettent toutefois pas de répondre aux besoins de la radiologie générale. En effet, d'une part, le sélénium amorphe n'absorbe pas suffisamment les photons X pour la gamme d'énergie de la radiographie générale (cf. Figure 1-3) et présente donc une sensibilité réduite. Ce matériau n'est utilisé que pour des applications d'énergies de photons X allant jusqu'à 20-30 keV, telle que la mammographie. D'autre part, la fabrication de gros monocristaux de CdTe (dimensions latérales $> 5 \text{ cm}$)

est difficile et coûteuse.⁴ Il n'est ainsi pas possible de fabriquer des détecteurs de grande surface à base de ce matériau sans raboutage de monocristaux, donc sans perdre les pixels au niveau des zones de jonction.

Parmi les matériaux qui absorbent fortement les rayons X, les halogénoplombates sont des composés d'intérêts de par leur composition à base de plomb et d'halogène ainsi que leur densité élevée. Certains d'entre eux sont des semi-conducteurs dont la bande interdite est un bon compromis entre faible énergie de génération de paire électron/trou et faible courant d'obscurité. Le PbI_2 a ainsi été étudié pour la détection des rayons X. Toutefois, de même que pour le CdTe , l'élaboration de gros monocristaux de PbI_2 est difficile et coûteuse.⁵ De plus, les cristaux de ce composé sont particulièrement fragiles du fait de sa structure lamellaire (liaisons de Van der Waals). Une structure plus tridimensionnelle à base d'halogénoplombate pourrait permettre de contourner cette limitation.

C'est dans ce contexte que les pérovskites à base d'halogénoplombate peuvent présenter une combinaison intéressante de propriétés pour mieux répondre aux besoins de la radiologie générale : à la fois suffisamment absorbante et permettant de produire des détecteurs de grande surface. De plus, d'autres avantages, telle qu'une plus grande sensibilité, pourraient également être mis à profit suivant les propriétés de ces matériaux.

1.2. Intérêts des pérovskites à base d'halogénures de plomb pour la détection X

La structure pérovskite de référence est celle du SrTiO_3 à température ambiante et pression atmosphérique.⁶ Elle est de formule générale ABX_3 , où $\text{A}^{+(3n-y)}$ et B^{+y} sont des cations et X^{-n} un anion (avec $n \geq 1$ et $3n - 1 \geq y \geq 1$). Dans cette structure, tous les octaèdres BX_6 sont réguliers et liés par leurs sommets de sorte à former des cages contenant les cations $\text{A}^{+(3n-y)}$ en coordinence 12. Cette structure est représentée par la maille cubique suivante :

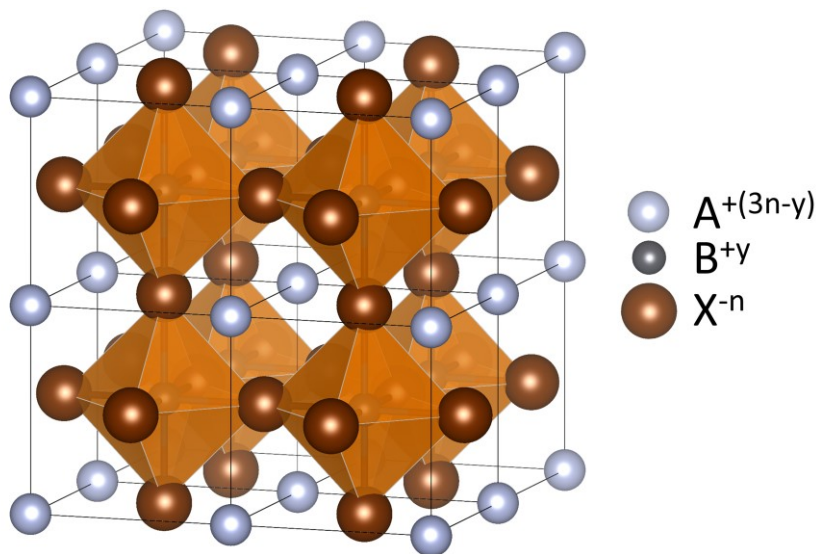


Figure 1-2. Représentation de quatre mailles de la structure pérovskite.

Un critère d'établissement d'une structure pérovskite est le facteur de tolérance de Goldschmidt,⁶ t , faisant intervenir les rayons des ions dans le matériau :

$$t = \frac{r(A) + r(X)}{\sqrt{2} \cdot (r(B) + r(X))} \quad 1-1$$

Avec $r(I)$ le rayon ionique de l'ion I

Pour la structure pérovskite idéale cubique ce facteur vaut 1. En pratique, on trouvera des pérovskites cubiques pour des facteurs de tolérance $0,9 < t < 1$ et des pérovskites déformées (maille quadratique, orthorhombique, ou rhomboédrique) pour $0,71 < t < 0,9$.⁶

Dans la suite, l'ensemble de ces structures, dans lesquelles les octaèdres BX_6 sont liés par tous leurs sommets seront qualifiées de pérovskites. Ainsi, des pérovskites peuvent être obtenues avec des espèces chimiques très diverses, et ce, d'autant plus que de nombreuses pérovskites mixtes peuvent être synthétisées par substitution partielles sur les 3 sites ($A_{1-a}A'_aB_{1-b}B'_bX_{3(1-x)}X'_{3x}$, avec $1 \geq a, b, x \geq 0$). En conséquence, ces matériaux peuvent avoir une grande variété de propriétés.

Les propriétés ferroélectriques de la pérovskite déformée $BaTiO_3$ ont été découvertes dans les années 1940. Ce matériau est ainsi largement utilisé pour ses propriétés piézoélectriques, pyroélectriques, et diélectriques. Depuis, il a également été démontré que des pérovskites inorganiques peuvent être ferromagnétiques, conducteur ioniques, et supraconducteurs, entre autres.⁶

Depuis 2009, il y a un fort engouement pour les pérovskites hybrides de formules chimiques $MOPbX_3$, où MO est un cation organique de petite taille (tel que le méthylammonium, MA^+ , ou le formamidinium) et X un anion halogénure. Ces matériaux ont tout d'abord montré leur potentiel pour le domaine des cellules photovoltaïques. En effet, l'efficacité des cellules solaires à base de pérovskite hybride a été augmentée de 3,8 % à 25,2 % en seulement dix années.^{7,8} Elle approche donc maintenant celle des meilleures cellules à base de silicium monocristallin (26,1 %),⁸ qui est le matériau de référence pour l'élaboration de panneaux solaires. Ces matériaux hybrides organo-minéraux doivent leur potentiel à des propriétés remarquables, telles qu'une forte absorption des photons,^{9,10} et à leur produit mobilité des porteurs de charge-durée de vie de ces porteurs élevé.^{11,12} L'étude de ces matériaux est facilitée par leur relative facilitée d'élaboration en solution. Ces dernières années, les pérovskites hybrides ont également montré un intérêt pour d'autres applications optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes,¹³ les lasers,¹⁴ et les photodétecteurs.^{15,16} En particulier, pour la photodétection X, plusieurs pérovskites halogénées contiennent des éléments lourds (Cs, Pb, I, Br) associés à une densité élevée grâce à la compacité de la structure pérovskite. Ces matériaux permettent donc une forte absorption des rayons X à condition d'avoir des couches épaisses de plusieurs centaines de microns (cf. Figure 1-3).¹⁰ De plus, ces matériaux permettent une

collecte efficace des porteurs de charges pour des différences de potentiel modérées (cf. Tableau 1-1), et sont donc des matériaux prometteurs pour la détection directe des rayons X.

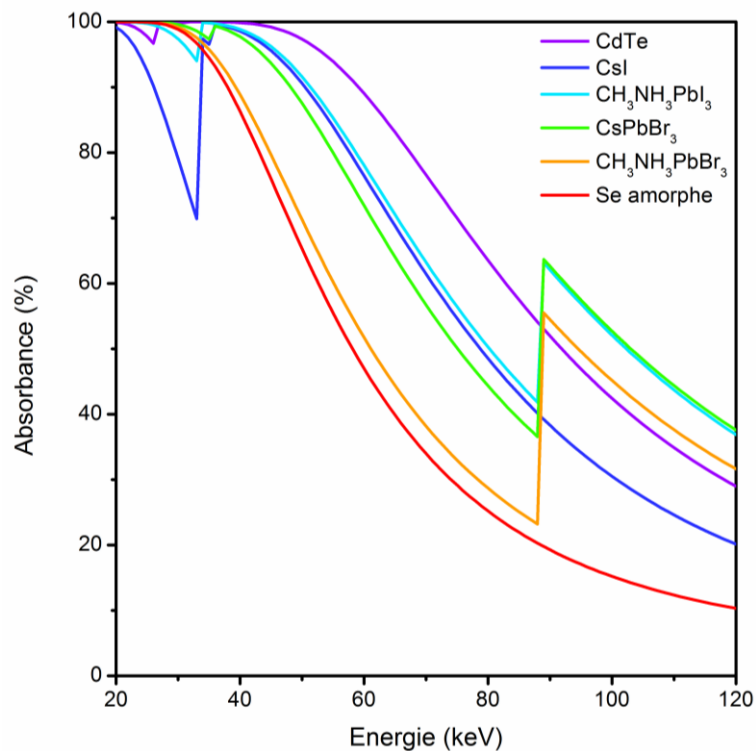


Figure 1-3. Simulation de l'absorption des rayons X par des matériaux de 600 µm d'épaisseur (épaisseur standard de référence des détecteurs indirects utilisant le CsI comme scintillateur) en fonction de l'énergie des photons X incidents. Le sélénium, le CsI, et le CdTe sont comparés aux pérovskites halogénées de formules chimiques $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, CsPbBr_3 , et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

Matériau	Etat	$\mu\tau$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)	Réf.
Se	Amorphe	10^{-6} - 10^{-5}	2,17
CdTe	Monocristallin	10^{-5} - 10^{-3}	2,18–20
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Monocristallin	10^{-3} - 10^{-2}	21,22
CsPbBr_3	Monocristallin	10^{-4} - 10^{-3}	23–25
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	Monocristallin	10^{-3} - 10^{-2}	11,12,26

Tableau 1-1. Produit $\mu\tau$ du sélénium amorphe, du CdTe, et de plusieurs pérovskites halogénées.

Plusieurs démonstrations de détection de rayons X à partir de monocristaux de pérovskites halogénées ont déjà été décrites dans la littérature (cf. Figure 1-4).^{11,26,27}

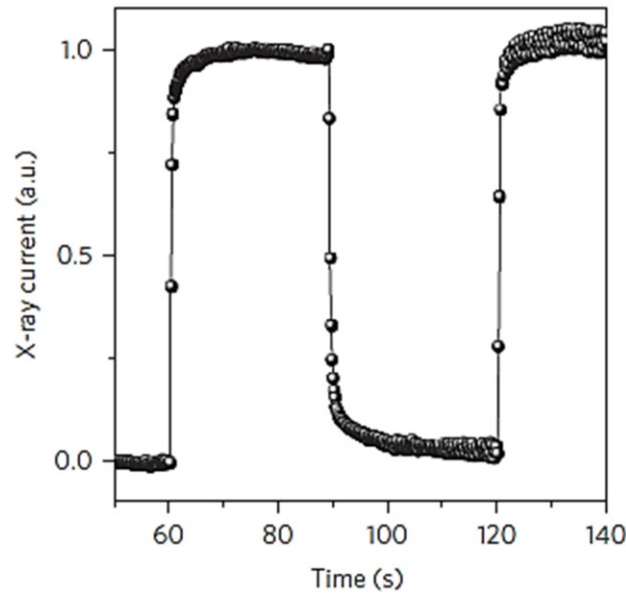


Figure 1-4. Photocourant généré par une photodiode composée de MAPbBr₃ soumise à des crénaux de photons X. Reproduit à partir de la référence 26.

Afin de déterminer le potentiel en détection directe des rayons X de la nouvelle famille de matériaux que représentent les pérovskites hybrides, nous avons choisi d'étudier des monocristaux de la pérovskite halogénée de formule chimique CH₃NH₃PbBr₃ (MAPbBr₃). Bien que la composition à base de brome ne donne pas l'absorption des rayons X la plus élevée, ce matériau présente un bon compromis.

1. MAPbBr₃ n'a aucune transition de phase dans la gamme de stockage et d'utilisation des dispositifs photodétecteurs de (-20°C à 80°C), contrairement à MAPbI₃.²⁸ Ainsi, les cristaux de MAPbBr₃ ne subiront pas de changements importants de volume liés à une transition de phase, qui pourraient engendrer la formation de nombreux défauts et éventuellement conduire à la fissuration des cristaux ou leur décollement du circuit de lecture.
2. Ce matériau peut être élaboré par des procédés en voie liquide et à basses températures (< 100°C).
3. Il est relativement aisé de faire croître la phase pérovskite de MAPbBr₃ sans phase parasite, contrairement à CsPbBr₃.^{29,30}
4. Le plomb et le brome de la structure permettent une absorption suffisante des photons X utilisés en radiologie générale. Une épaisseur de MAPbBr₃ de l'ordre de 2 mm permet d'absorber plus de 80 % des rayons X de 20 à 70 keV.
5. MAPbBr₃ présente des propriétés de porteurs de charge très favorables (similaires à MAPbI₃) de par sa structure pérovskite (cf. Tableau 1-1).

Ainsi, MAPbBr₃ est un candidat intéressant pour les applications d'imageries grandes surfaces. Il peut être élaboré sous forme de monocristaux autosupportés qui font office de

matériaux d'étude pour évaluer les performances dans les détecteurs X. Il est à la fois plus absorbant que le sélénium amorphe, et son mode d'élaboration par voie liquide permet d'envisager une intégration sur grande surface.



2. Procédés d'élaboration des pérovskites hybrides en solution

Actuellement, les pérovskites hybrides de formules MAPbX_3 sont principalement étudiées sous forme de couches minces ($< 1 \mu\text{m}$) ou de nanocristaux pour des applications de détection, de conversion, ou de génération de photons visibles. Plus récemment, elles ont également été étudiées sous forme de monocristaux pour des applications de détection de photons plus énergétiques (X et γ).

2.1. Elaboration de couches minces

Une méthode d'élaboration de couches minces consiste à effectuer le dépôt en phase vapeur, en utilisant un bâti d'évaporation avec une source pour la partie organique, et une autre pour la partie inorganique. Cette méthode a pour l'instant permis des dépôts jusqu'à $3 \mu\text{m}$ d'épais de MAPbBr_3 .³¹

L'avantage des pérovskites hybrides est leur relative facilitée d'élaboration par des procédés par voies liquides qui ouvrent des possibilités d'élaborer des dépôts sur de grandes surfaces selon des procédés à bas coût et facilement transposables au niveau industriel. Deux principaux procédés ont été développés pour réaliser des couches minces polycristallines de pérovskites hybrides, tous deux basés sur la technique de dépôt par *spin-coating* (centrifugation à la tournette, Figure 1-5).

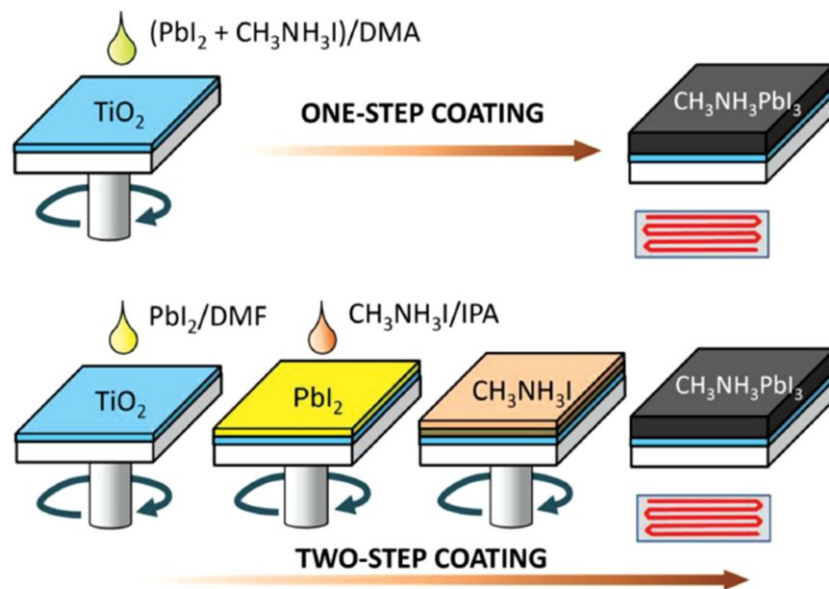


Figure 1-5. Préparation de couches minces de pérovskites polycristallines par *spin-coating*, reproduit à partir de la référence 32.

Ils consistent à réaliser des dépôts par évaporation d'une solution contenant les précurseurs de la pérovskite. Les solutions de précurseurs sont déposées sur un substrat qui est ensuite mis en rotation (étalement des solutions par centrifugation). La couche

mince formée est chauffée de manière à transformer les précurseurs en pérovskite et à évaporer le solvant. Le dépôt peut se faire soit en une étape, en mélangeant les deux précurseurs de la pérovskite dans une seule solution, soit en deux étapes, en déposant d'abord l'halogénure de plomb puis en déposant par-dessus l'halogénure de méthylammonium.

Il est possible de contrôler l'épaisseur et la morphologie des couches submicroniques déposées (continuité des couches, texture, taille des grains) en ajustant plusieurs paramètres liés à la composition de la solution et aux conditions de dépôts.^{33,34} Les méthodes d'élaborations de couches minces de pérovskites hybrides pour le domaine du photovoltaïque font l'objet d'intenses travaux à l'heure actuelle.

D'autres méthodes permettent l'élaboration d'ensembles de microcristaux ou nanocristaux sur substrat. Certaines utilisent des procédés d'impressions (impression par rouleau,³⁵ thermoformage,^{36,37} et techniques jet d'encre^{38,39}), d'autres la localisation de cristaux grâce à la texturation chimique du substrat (zones à forte et faible tensions de surface⁴⁰⁻⁴³).

Ainsi, de grandes avancées ont été réalisées pour l'élaboration de couches submicroniques. Toutefois, ces développements ne sont pas directement transposables à notre étude car, comme introduit plus haut, l'absorption du faisceau de rayons X utilisé en imagerie médicale nécessite des couches de beaucoup plus grande épaisseur (de l'ordre de 1 mm).

2.2. Croissance de cristaux millimétriques

Les pérovskites hybrides de formule chimique MAPbX_3 sont à fusion incongruente.^{44,45} Elles ne peuvent donc pas être élaborées à partir de bains fondus. L'élaboration de monocristaux de ces pérovskites hybrides est faite en solution, à partir du composé lui-même ou de précurseurs, dissous dans un solvant. Le Tableau 1-2 présente différents solvants qui ont été utilisés dans la littérature pour faire croître des monocristaux millimétriques de pérovskites hybrides de différents ions halogénures.

Formule chimique	Solvants utilisés
MAPbI_3	γ -Butyrolactone (GBL) ²⁹ ; mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{HI}$ ⁴⁶
MAPbBr_3	N,N-diméthylformamide (DMF) ²⁹ ; mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$ ³³
MAPbCl_3	Diméthylsulfoxyde (DMSO) ⁴⁷ ; mélanges DMSO/DMF ⁴⁸

Tableau 1-2. Récapitulatif des solvants utilisés pour la cristallisation de monocristaux de pérovskites hybrides de formule chimique MAPbX_3 .

Dans le cas du MAPbBr_3 , les cristaux sont essentiellement élaborés dans des solutions de MABr et PbBr_2 dissous dans le DMF. Les deux méthodes de cristallisation largement utilisées dans la littérature consistent soit au chauffage brutal de cette solution à plus de

80°C (*Inverse Temperature Crystallization*, ITC),²⁹ soit à l'introduction graduelle, en phase vapeur, d'un non solvant de la pérovskite dans la solution (*Anti-solvent Vapor Crystallization*, AVC).⁴⁹ Ces méthodes d'élaboration, bien que rudimentaires, permettent parfois la formation de monocristaux millimétriques avec peu de défauts visibles à l'œil nu. Cette remarquable facilité d'élaboration de monocristaux de MAPbBr₃ a grandement facilité l'étude des propriétés de ce matériau.

Néanmoins, on peut s'attendre à ce que des cristaux obtenus dans des conditions de croissance peu maîtrisées contiennent des proportions importantes, et largement variables, de défauts cristallins tels que des contraintes ou des dislocations. Or, on trouve dans la littérature une grande dispersion de certaines propriétés de MAPbBr₃ telles que la résistivité et le produit $\mu\tau$ (cf. Tableau 1-3), propriétés qui sont essentielles pour des photodétecteurs de rayons X. Si des disparités peuvent provenir de différence entre les méthodes de caractérisations, elles peuvent également être liées à l'absence de contrôle de la qualité cristalline des monocristaux étudiés. En effet, il a été prouvé pour de nombreux semi-conducteurs utilisés pour la détection des rayons X tels que Si, Ge, GaAs et CdTe,^{50–57} que des défauts cristallins (contraintes, dislocations, impuretés) ont un impact négatif sur les propriétés de transport des porteurs de charges. Cela semble être également le cas des pérovskites halogénées, pour lesquelles des effets néfastes des impuretés et des contraintes sur les propriétés de transport commencent à être démontrés.^{23,58–60}

Méthode de croissance	Croissance ensemencée	Température de croissance (°C)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Temps de vie (ns)	Réf.
ITC	Non	80	-	SCLC : 24 ± 3 (N.A.)	28 ± 5 300 ± 26	29
ITC	Non	-	7,1×10 ⁸	ToF : 140 ± 17 (e ⁻) 220 ± 20 (h ⁺)	-	12
ITC	Non	120	-	SCLC : 40,7 ± 7,7 (e ⁻) 27,3 ± 7,1 (h ⁺)	25 ± 1 390 ± 21	61
ITC	Oui	70	-	ToF : 201 (h ⁺)	692	11
ITC	Oui	100	-	SCLC : 4,36 (h ⁺)	-	45
ITC	Oui	De 25 à 60	-	SCLC : 81 ± 5 (N.A.)	137 ± 21 899 ± 127	62
ITC	Oui	De 25 à 60	-	SCLC : 83,9 ± 6,6 (N.A.)	132 ± 29 897 ± 113	63
AVC	Non	-	1,7×10 ⁷	ToF : 190 (e ⁻) 217 (h ⁺)	-	26
AVC	Non	-	5,6×10 ⁸	-	-	64
AVC	Oui	-	-	SCLC : 80,54 ± 31,40 (N.A.)	2,43 20,75 110,36	65

Tableau 1-3. Propriétés électroniques de monocristaux de MAPbBr₃ obtenus par cristallisation en solution par ITC ou AVC. Les mobilités des porteurs de charge sont données pour les électrons (e⁻) et les trous (h⁺) lorsque l'information est disponible (sinon : N.A.). Les méthodes utilisées pour la détermination de la mobilité sont spécifiées dans la même colonne (SCLC pour *Space Charge Limited Current*, ToF pour *Time of Flight*). Les valeurs de temps de vie ont été déterminées par photoluminescence résolue en temps.

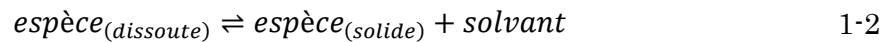
C'est pourquoi, l'objectif principal de mes travaux de thèse a été de déterminer l'impact des conditions de croissances de cristaux de MAPbBr₃ en solution sur leurs défauts cristallins et leurs propriétés électroniques.

La partie qui suit introduit les connaissances en croissance cristalline en solution qui ont servies de base pour mener cette étude.

3. Généralités sur la croissance cristalline en solution

3.1. Équilibre thermodynamique en solution

La limite de solubilité d'une espèce chimique dans un solvant est la quantité maximale de cette espèce pure que l'on peut dissoudre dans ce solvant pur. Cet état du système est un équilibre thermodynamique entre l'espèce chimique en phase solide et celle en phase liquide, dissoute en solution (soluté). De ce fait, comme pour tout système à l'équilibre thermodynamique pour lequel la pression et la température sont constantes, il est possible d'exprimer la constante de réaction de cet équilibre en fonction de son enthalpie et de son entropie de réaction.⁶⁶ Dans le cas le plus simple où l'espèce chimique passe de l'état dissous à l'état solide par une simple désolvatation, il vient alors :



$$K^\circ(T) = \frac{C^\circ}{s} = \exp\left(\frac{-(\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ)}{RT}\right) \quad 1-3$$

Avec K° la constante de réaction de l'équilibre 1-2, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ l'entropie et l'enthalpie de cristallisation, R la constante des gaz parfaits, T la température de la solution (en kelvin), s la solubilité du soluté, et $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$.^a Dans cette expression l'activité du soluté est considérée égale à sa concentration, l'activité de l'espèce solide et du solvant sont approximées à 1, et les tensions de surface sont négligées.^b

La solubilité peut ainsi être exprimée en fonction de la température :

$$s = C^\circ \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right)$$

En négligeant l'influence de la température sur $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$, on déduit de cette expression que la dérivée de la solubilité par rapport à la température a le signe opposé à celui de

^a L'activité d'une espèce chimique dissoute peut aussi bien être exprimée en faisant intervenir la fraction molaire que la concentration molaire ou massique. Le potentiel standard de cette espèce (l'état de référence étant la solution infiniment diluée) et C° auront une valeur liée au choix de la grandeur choisie.⁶⁶ L'unité la plus rigoureuse est la fraction molaire. Elle permet d'exprimer l'activité d'une espèce chimique directement en fonction des quantités de matière des différentes espèces chimiques du système. Au contraire, une concentration molaire (ou massique) a une dépendance avec un volume de solution ou de solvant, qui est fonction à la fois des quantités de matière des espèces du système (volumes molaires partiels) et de sa température. Ainsi, on exprime usuellement la solubilité en mol/L de solution, voire en kg/L de solvant, que pour leur intérêt pratique. En particulier, ces unités peuvent permettre de préparer directement une solution de composition voulue sans connaître la densité de la solution à préparer.

^b Les tensions de surface sont d'autant moins négligeables que le rapport volume/surface est faible. Ainsi, la solubilité d'une espèce présente sous forme de particules nanométrique sera *a priori* plus élevée que celle obtenue à partir de particules millimétriques.

l'enthalpie de cristallisation. Dans le cas, qui est le plus commun, où l'espèce chimique est plus stable en phase solide que sous forme solvatée (enthalpie de cristallisation négative), la solubilité augmente avec la température (solubilité directe). Dans le cas contraire, où l'espèce chimique est plus stable sous forme solvatée (enthalpie de cristallisation positive), la solubilité diminue lorsque la température augmente : solubilité inverse, ou rétrograde (Figure 1-6).

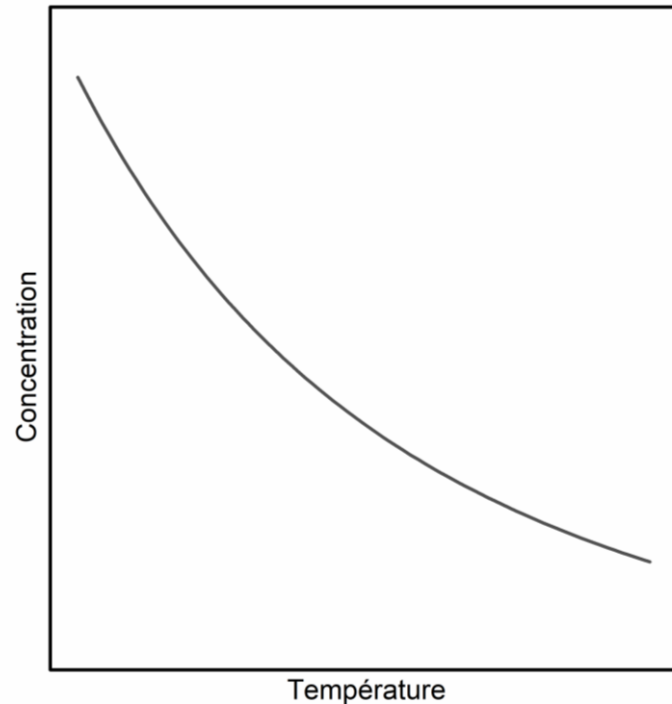


Figure 1-6. Courbe de solubilité en fonction de la température dans le cas d'une solubilité inverse.

L'équilibre peut être plus complexe qu'une simple désolvatation d'espèce chimique, et d'autres équilibres peuvent être mis en jeu en fonction de la température. On peut en particulier envisager que des complexes se forment en solution, nécessitant une réaction préalable à la désolvatation de l'espèce participant à la cristallisation. Dans ce cas, un terme d'enthalpie correspondant à cette réaction de déstabilisation du complexe s'ajoute à l'enthalpie de cristallisation. Il se peut même qu'il y ait différentes espèces dissoutes en solution dont les stabilités relatives dépendent de la température. Ainsi, différents domaines de température pourront être caractérisés par des équilibres différents. L'enthalpie de cristallisation associée à chacun sera différente, de sorte qu'il y aura une rupture de pente dans la courbe traçant la solubilité de la phase solide en fonction de la température. Dans le cas où il y a un changement de signe de l'enthalpie de cristallisation (par exemple du fait de l'enthalpie de déstabilisation d'un complexe), la rupture de pente sera facilement détectable. Cela peut être plus difficile à repérer dans le cas où l'enthalpie ne change pas de signe, mais il reste que tracer une courbe de solubilité est un moyen simple de mettre éventuellement en évidence un changement dans les espèces thermodynamiquement stables dans le système en fonction de sa température.

De manière générale, on évite de faire croître des cristaux en solution dans un domaine de température où la courbe de solubilité présente une rupture de pente pour éviter toute instabilité de croissance.

3.2. Sursaturation

On dit qu'une solution est sursaturée lorsque le potentiel chimique du soluté qu'elle contient est supérieur à son potentiel chimique à l'équilibre. Au contraire, on dit que la solution est sous-saturée lorsque le potentiel chimique du soluté est inférieur au potentiel chimique du soluté à l'équilibre.

L'écart entre le potentiel chimique du soluté et son potentiel chimique à l'équilibre, $\Delta\mu$, est la force motrice de la réaction de cristallisation/dissolution. De cette quantité primordiale dérive la définition de la sursaturation (S_a) :

$$\ln(S_a) = \frac{\Delta\mu}{RT}$$

En approximant, comme précédemment, l'activité par la concentration exprimée en fraction molaires (X) :⁶⁶

$$\mu(T, P, composition) = \mu^\circ(T) + RT \cdot \ln(X(T, P, composition))$$

Ainsi, la sursaturation (en fraction molaire) est exprimée par :

$$S_x = \frac{X(\text{soluté})}{X_{eq}(\text{soluté})}$$

Pour un faible écart à l'équilibre :

$$|\Delta\mu| = |RT \cdot \ln(S_x)| \ll 1$$

D'où, par développement limité à l'ordre 1 du logarithme népérien au voisinage de zéro :

$$\Delta\mu \approx RT \cdot (S_x - 1) = RT \cdot \frac{X(\text{soluté}) - X_{eq}(\text{soluté})}{X_{eq}(\text{soluté})}$$

On définit ainsi la sursaturation relative (en fraction molaire, σ_x) :

$$\sigma_x = \frac{X(\text{soluté}) - X_{eq}(\text{soluté})}{X_{eq}(\text{soluté})}$$

Il est en pratique plus commode de travailler avec d'autres unités de concentration (concentration molaire ou massique). La sursaturation relative devient alors :

$$\sigma = \frac{C(\text{soluté}) - s}{s}$$

avec C et s exprimés en mol/L de solution ou en kg/L de solvant. La valeur de la sursaturation relative n'est modifiée que de quelques pourcents en fonction de l'unité utilisé. Dans la suite nous utiliserons uniquement des concentrations massiques en kg/L de solvant. On peut alors directement représenter les états de sursaturation, équilibre, et sous-saturation sur la courbe de solubilité (Figure 1-7).

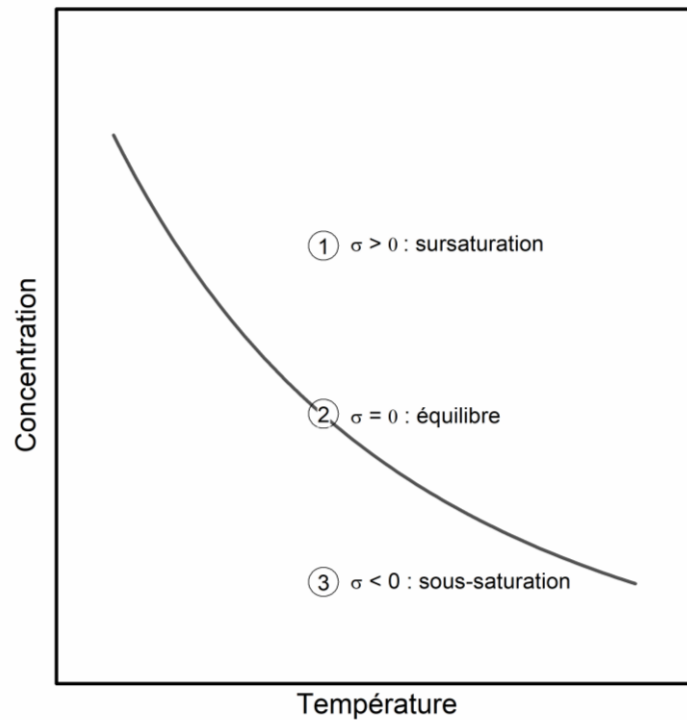


Figure 1-7. Représentation des zones de sursaturation, équilibre et sous-saturation sur une courbe de solubilité rétrograde/inverse.

3.3. Limite de zone métastable

Une solution sursaturée ne permet pas forcément la cristallisation du soluté. En effet, l'apparition d'une phase solide dans la solution nécessite la formation d'une interface avec ce qui l'entoure (solution, parois du contenant, etc.). Ce coût énergétique est proportionnel à l'aire de cette interface et évolue donc comme le carré de la dimension caractéristique r de la phase solide formée. Le gain énergétique associé à l'abaissement du potentiel chimique des espèces passant dans la phase solide est lui proportionnel au nombre de moles, donc évolue en r^3 . Ces dépendances différentes et antagonistes conduisent à la présence d'une barrière de potentiel thermodynamique à la formation spontanée d'une phase solide dans une solution sursaturée (Figure 1-8).

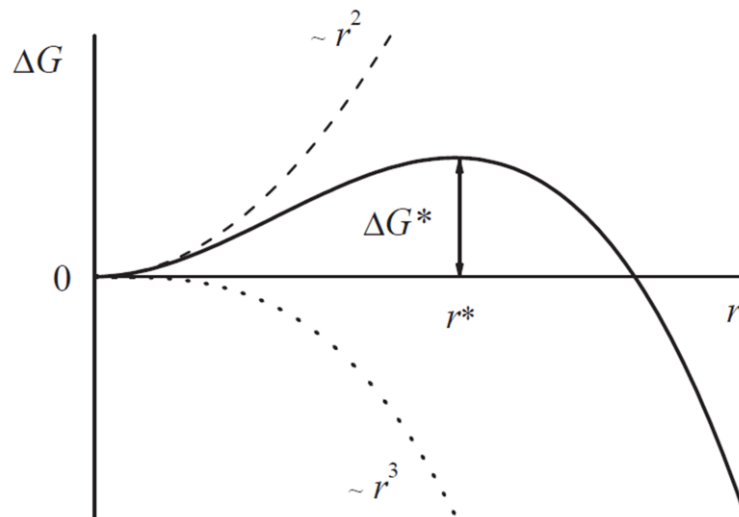


Figure 1-8. Représentation de l'enthalpie libre du système par rapport à son état à l'équilibre thermodynamique en fonction de la dimension caractéristique d'un cristal en solution.

Reproduit à partir de la référence 67.

Or, nous avons vu à la partie 3.2 que le potentiel chimique du soluté, et donc l'enthalpie libre du système, est d'autant plus élevé que la sursaturation et la température sont élevées. En conséquence, lorsque l'écart à l'équilibre ($\Delta\mu$) est suffisant il devient possible de former une nouvelle phase cristallisée du soluté. Il s'agit du phénomène de germination. Ce phénomène peut se faire suivant différents mécanismes. A chacun est associé une barrière de potentiel différentes et donc un seuil d'écart à l'équilibre différent. Du seuil le plus faible au plus élevé, il y a :

- la germination secondaire, qui se produit du fait de la présence en solution de la phase cristallisée. Un exemple de mécanisme la rendant possible est l'attrition, qui est la génération de particules microscopiques en solution suite à l'action du solvant ou de chocs mécaniques sur la phase solide. Les particules ainsi générées sont autant d'amorces de tailles proches de la taille critiques r^* et facilitent la formation de nouvelles particules stables ($r \geq r^*$) ;
- la germination primaire hétérogène, qui se produit sur une surface avec laquelle la phase solide a une énergie d'interface plus basse qu'avec la solution (ce qui abaisse d'autant la barrière de potentiel sur la Figure 1-8) ;
- la germination primaire homogène, qui se produit sans interface solide et donc pour de très fortes sursaturations.

Ces différents types de germination peuvent être représentés sur la même figure que celle donnant la solubilité. Il est d'usage de représenter les courbes correspondant à une germination immédiate. Dans un système de croissance en solution donné, le mécanisme de germination actif à la plus faible sursaturation fixe la limite de zone métastable, ou courbe de sursaturation (cf. Figure 1-9).

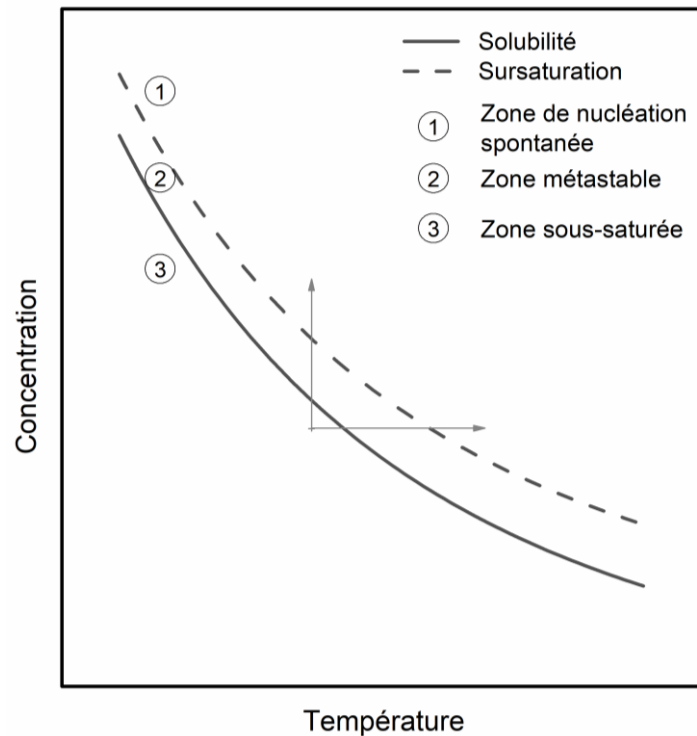


Figure 1-9. Représentation des courbes de solubilité et de sursaturation d'une espèce chimique en solution en fonction de la température. La flèche verticale montre un passage de la zone sous-saturée à la zone de germination spontanée par augmentation de la concentration de la solution (par évaporation de solvant), et la flèche horizontale par augmentation de la température.

Si l'on change les conditions ou le système de croissance (température, nature chimique et rugosité des surfaces en contact avec la solution, les impuretés en solution, etc.) le premier mécanisme de germination mis en jeu et son seuil de sursaturation peuvent changer et la limite de la zone métastable sera déplacée. Pour pouvoir être utilisées en pratique, ces courbes doivent donc avoir été établies dans un système le plus similaire possible à celui où la croissance sera conduite.

3.4. Cristallogenèse en solution

3.4.1. Mécanismes de la croissance cristalline en solution

Plus la coordinence d'une entité cristallisante qui se dépose à la surface d'un cristal est grande, plus son énergie d'attachement au cristal est élevée. Ainsi, la probabilité de désorption d'une entité cristallisante est la plus basse sur les sites de coordinence la plus élevée, et la croissance cristalline se fait donc majoritairement sur des sites de haute coordinence (Figure 1-10). Lorsque la température n'est pas trop élevée (inférieure à la température de transition rugueuse), les cristaux présentent des faces macroscopiquement planes. Sur ces faces, des sites de haute coordinence peuvent exister au niveau de crans dans des marches atomiques (site représenté à la Figure 1-10.c). Suivant les conditions de croissance, l'origine de ces marches sera différente.

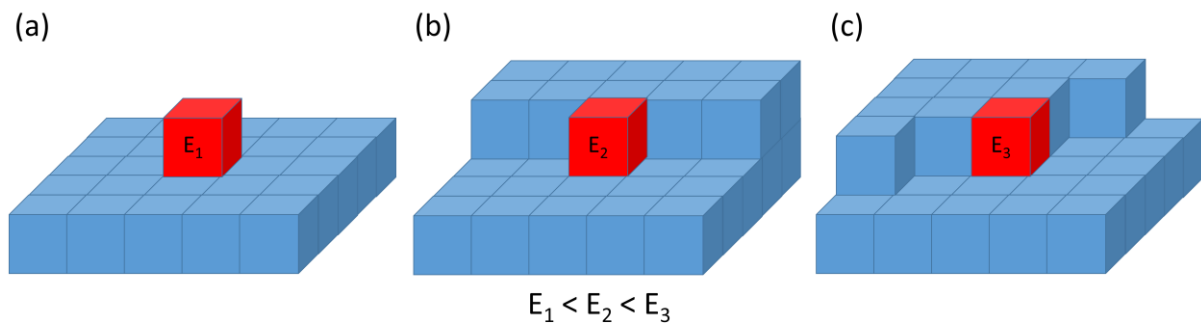


Figure 1-10. Sites de coordinences différentes à la surface d'un cristal. Dépôt d'une espèce cristallisante sur (a) une surface parfaitement plane, (b) une marche sur la surface et (c) un cran dans une marche et présentant des coordinences de 1, 2 et de 3. Les énergies d'attachement d'une espèce cristallisante sur ces sites sont respectivement notées E_1 , E_2 , et E_3 .

Aux plus faibles sursaturations, la croissance est possible grâce à la présence de dislocation vis. Ce sont des défauts cristallins présents dans les cristaux qui, émergeant à leur surface, génèrent des marches de croissance par déformation du cristal (croissance en spirale, cf. Figure 1-11.a).

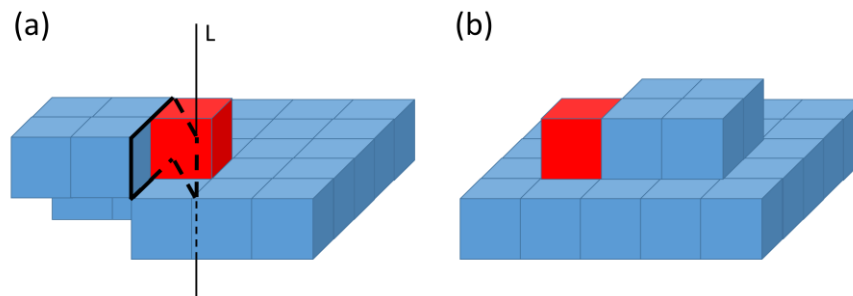


Figure 1-11. (a) Croissance à partir d'une dislocation vis émergeant de la surface du cristal. (b) Croissance assistée par germination 2D.

La croissance cristalline est d'autant plus rapide que le nombre de dislocations vis, la température de la solution, et la sursaturation sont élevés (cf. Figure 1-12). En effet, d'une part, plus le nombre de source de marche est élevé (dislocations, etc.), plus le nombre de marche de croissance est élevé, permettant ainsi un dépôt de matière plus rapide. D'autre part, l'écart à l'équilibre thermodynamique étant d'autant plus important que la température et la sursaturation sont élevés, le dépôt de matière sera d'autant plus rapide qu'elles seront élevées.

A plus forte sursaturation, la source de marches de croissances peut être la germination d'îlots bidimensionnels sur la surface (germination 2D). De manière analogue à la germination dans la solution discutée plus haut, une barrière de potentiel thermodynamique doit être franchie pour que ces îlots d'entités cristallisantes soient thermodynamiquement stables. Le contour de ces îlots, appelés embryons 2D, forme autant de marches de croissance (Figure 1-11.b). Ainsi, à forte sursaturation, le nombre

de sites de croissance est bien plus important et la croissance plus rapide (croissance assistée par germination 2D, Figure 1-12).

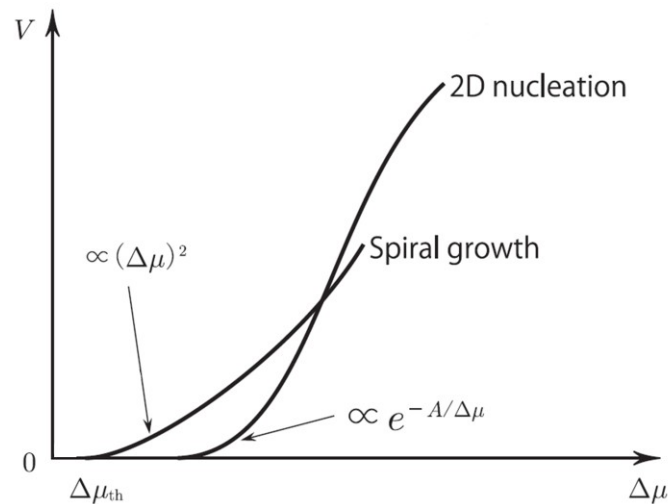


Figure 1-12. Vitesse de croissance d'un cristal en solution en fonction de l'écart à l'équilibre thermodynamique pour une croissance par dislocation vis (*spiral growth*) ou germination 2D (*2D nucleation*).

Reproduit à partir de la référence 67.

3.4.2. Les différentes méthodes de cristallogenèse en solution

Dans le cadre de l'élaboration de monocristaux en solution, l'un des premiers objectifs est de faire croître des cristaux avec le moins de défauts cristallins possible et de manière reproductible. Pour atteindre cet objectif, la croissance de monocristaux se fait généralement à partir de cristaux millimétriques préalablement mis en solution – appelés germes. En effet, lors d'une croissance sans germe (dite nonensemencée) la croissance débute par une étape de germination (homogène ou hétérogène). En conséquence, ni le nombre, ni la qualité cristalline, ni l'endroit de germination des embryons ne sont contrôlés. De plus, une croissance nonensemencée commence, au mieux, à la limite de la zone métastable, puis la sursaturation diminue au cours de la croissance, menant à une croissance faite à cinétique, voire mécanisme de croissance, variable (Figure 1-12). En conséquence, la croissance nonensemencée mène généralement à l'obtention de polycristaux et réduit la taille des monocristaux récupérés du fait de leur croissance simultanée.

L'homme de l'art s'assure d'utiliser des germes de la meilleure qualité cristalline possible pour limiter au maximum la propagation de défauts cristallins tels que des groupes de dislocations au cours de leur croissance. La croissance se déroule ensuite en deux étapes. La première est appelée reprise de croissance. Elle consiste à légèrement dissoudre le germe sélectionné afin de supprimer tous les défauts de surface, puis à la reconstruction des faces cristalline thermodynamiquement stables en solution en se

situant très près de l'équilibre (très faible sursaturation). La deuxième étape est la croissance cristalline, qui est réalisée en maintenant la solution dans la zone métastable, sous faible (ou modérée) sursaturation afin d'éviter toute germination parasite. De plus, il est préférable d'éviter de trop fortes sursaturations, afin de limiter les variations de cinétique de croissance qui pourraient causer la formation de défauts cristallins tels que des inclusions de solvant, l'incorporation d'impuretés, et la génération de faisceaux de dislocations.

Plusieurs manières de créer la sursaturation en solution existent (schématisés à la Figure 1-9). On peut en particulier augmenter la concentration de soluté en solution par évaporation du solvant, diminuer la solubilité du soluté en solution (par ajout d'un non solvant), ou faire varier la température de la solution de croissance.

3.4.2.1. Méthode par évaporation lente

Cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à laisser s'évaporer le solvant à température constante de manière à augmenter progressivement la concentration en soluté jusqu'à germination puis croissance ou générer la croissance de germes préalablement introduits (trajectoire verticale sur la Figure 1-9). C'est la base de la cristallisation dans les méthodes de dépôt de couches minces présentées dans la partie 2.1.

Bien que son principe soit simple, ce procédé peut être complexe à contrôler car très sensible aux conditions opératoires. Il nécessite d'ajuster de multiples paramètres tels que les dimensions et la géométrie du réacteur, ainsi que l'aire de la surface par laquelle s'échappe la vapeur du solvant. On retiendra également un autre défaut majeur de cette méthode : en concentrant la solution par évaporation du solvant on concentre également les impuretés. Ainsi, alors que la cristallisation progresse, on peut être confronté à des variations significatives du taux d'impuretés incorporées. De même, si les constituants ne sont pas en rapport exactement stœchiométrique en solution, tout excès d'une espèce va aller grandissant jusqu'à éventuellement conduire à la formation d'une autre phase que celle visée.

3.4.2.2. Méthode de cristallisation assistée par des vapeurs de contre-solvant

Cette méthode nécessite l'utilisation d'un contre-solvant miscible au solvant de croissance et qui ne provoque pas la formation d'espèces non désirées. Un contre-solvant est un solvant dans lequel le composé que l'on veut faire croître est très faiblement soluble. Cette méthode consiste à faire diffuser des vapeurs du contre-solvant dans la solution de croissance, de sorte à abaisser progressivement la solubilité et générer ainsi la sursaturation du soluté (courbe de solubilité abaissée sur la Figure 1-9) jusqu'à germination et croissance, ou croissance de germes préalablement introduits.

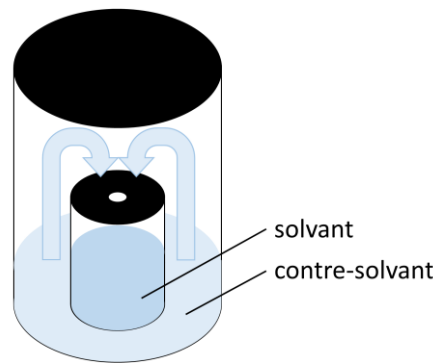


Figure 1-13. Principe de la méthode de cristallisation assistée par des vapeurs de contre-solvant.

Il est toutefois délicat de maîtriser la diffusion du contre-solvant dans le solvant, et donc d'assurer que la croissance se produise à sursaturation constante en solution.

3.4.2.3. Méthode de cristallisation par variation de température

Dans le cas d'un composé dont la solubilité varie suffisamment avec la température, il est possible de créer la sursaturation par modification de la température de la solution (trajectoire horizontale sur la Figure 1-9) jusqu'à germination puis croissance ou croissance de germes préalablement introduits.

Contrairement aux deux méthodes précédentes, celle-ci a l'avantage de permettre un contrôle de la sursaturation qui ne dépend pas des propriétés géométriques du réacteur de croissance telle que l'aire de l'interface air/solution. Ainsi, cette méthode laisse une grande liberté sur le choix du réacteur de croissance, et même la possibilité d'en changer d'une croissance à une autre. En conséquence, elle permet de faciliter un changement d'échelle de production de cristaux.

Cette méthode impose par contre de faire varier la température du système tout au long de la croissance. Cependant, comme l'évolution de la solubilité du composé à faire croître ne varie pas linéairement avec la température, l'écart à l'équilibre thermodynamique ($\Delta\mu = R.T.\ln(S_x)$, avec T la température en kelvin et S_x la sursaturation) peut varier au cours d'une telle croissance selon la rampe de température appliquée. Or, un écart à l'équilibre variable pendant la croissance peut mener à des instabilités de croissance, et ainsi à des inclusions de solvant, sources de contraintes et de dislocations. En général, la température en kelvin est modifiée de moins de 10 % tout au long d'une croissance alors que la sursaturation peut varier de plus de 100 % en fonction de la forme et de la cinétique du profil de température utilisé. Ainsi, la variabilité de l'écart à l'équilibre durant une cristallisation par changement de température est au premier ordre dû à la variation de sursaturation au cours de la croissance. Afin de limiter au maximum les variations d'écart à l'équilibre, pouvant être responsables de la dégradation de la qualité cristalline, il faut donc, au premier ordre, adapter la forme et la cinétique du profil de température pour permettre les croissances à une sursaturation aussi constante que possible (cf. chapitre 3).

3.4.2.4. Méthode de cristallisation à température et concentration constantes

Il est possible de réaliser une croissance à température et concentration fixées en approvisionnant constamment la solution en soluté.⁶⁸ Pour mettre cette méthode en œuvre, par exemple utilisée pour la croissance de KH_2PO_4 ,⁶⁹ on peut mettre un large excès de composé solide en solution dans un premier compartiment du réacteur de croissance, où la solution est donc saturée. Ensuite, un système de pompage permet d'amener en continu cette solution dans un second compartiment dont la température est fixée pour que la solution y soit sursaturée, et donc permettre une cristallisation à sursaturation et température fixées. Cela permet de contrôler avec précision l'écart à l'équilibre thermodynamique, et donc la cinétique de croissance cristalline. En conséquence, cette méthode permet de faire croître des cristaux homogènes, voire de maintenir des conditions minimisant les défauts cristallins. Elle nécessite toutefois l'utilisation d'une plus grande quantité de solution et de soluté pour remplir les différents éléments (réacteur de maintien de concentration, pompes, etc.).

3.5. Les défauts cristallins

Un cristal parfait est entièrement défini par sa maille cristalline et les symétries de son groupe d'espace. Pour une température supérieure au zéro absolu, un cristal contient nécessairement des défauts cristallins, c'est-à-dire des volumes du cristal où l'ordre cristallin est perturbé. Ces défauts vont être passés en revue en fonction de leur dimensionnalité – nombre de dimension de l'espace suffisant à décrire un défaut.

3.5.1. Défauts ponctuels

Les défauts de dimensionnalité 0 sont appelés défauts ponctuels. Parmi eux, il y a tout d'abord les défauts ponctuels intrinsèques. Ce sont les lacunes, les interstitiels, et les anti-sites, qui correspondent respectivement à une espèce du cristal qui est manquante, qui s'est localisée entre les sites, ou sur le site d'une autre espèce chimique par rapport à la structure du cristal parfait (cf. Figure 1-14).

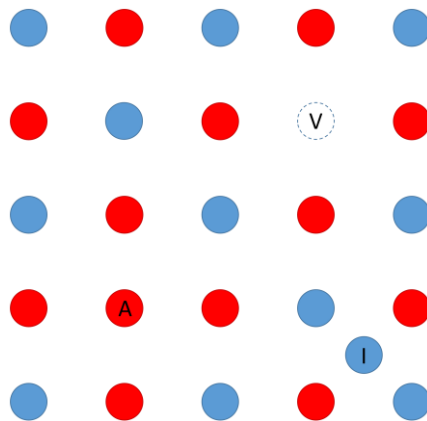


Figure 1-14. Représentation d'une lacune (V), d'un anti-site (A), et d'un interstitiel (I) dans un cristal constitué de deux espèces chimiques.

Les autres défauts ponctuels sont qualifiés de défauts ponctuels extrinsèques, ou d'impuretés. Ce sont des espèces chimiques qui ne sont pas présentes dans la formule chimique du cristal parfait.

L'augmentation du nombre d'états microscopiques (micro-états) rendue possible par la présence des défauts ponctuels les rend thermodynamiquement stables dès lors que la température est supérieure au zéro absolu. Ainsi, à pression et température données, un cristal réel à l'équilibre thermodynamique contient une certaine quantité de défauts ponctuels intrinsèques, qui est d'autant plus élevée que la température est élevée.⁷⁰ En pratique, la durée nécessaire permettant aux cristaux d'atteindre une population de défauts ponctuels thermodynamiquement stable à la température considérée peut être longue (« des années à température ambiante »⁷¹). On peut ainsi considérer que les cristaux réels ont une concentration en défauts ponctuels correspondant plutôt à celle thermodynamiquement stable à leur température de croissance qu'à celle de leur utilisation. Ainsi, une manière simple de limiter au maximum ces défauts consiste à faire croître les cristaux à température aussi proche de l'ambiante que possible. Il faut également veiller à se placer dans les conditions (pression, température, composition) permettant de favoriser au plus la croissance du cristal avec la stœchiométrie du cristal parfait.

Les défauts ponctuels, dont en particulier les impuretés, peuvent fortement modifier la résistivité d'un cristal, même pour des fractions molaires de quelques parties par million (ppm).^{2,57} De plus, la présence de défauts ponctuels peut induire une conduction ionique lorsqu'un champ électrique est appliqué dans un cristal ionique ou un cristal contenant des impuretés ioniques. Le déplacement de ces ions peut créer une charge d'espace qui modifie le champ électrique interne. Dans le cas de l'application visée ici, cela se manifesterait par une dérive du courant d'obscurité mesuré à champ électrique appliqué constant. La gestion de tels défauts représente donc parfois un enjeu majeur pour le développement de matériaux dans le cas d'applications critiques et peut nécessiter de nombreuses années d'étude, comme dans le cas du CdTe pour la photodétection.⁷²⁻⁷⁴

3.5.1. Défauts unidimensionnels

Les défauts de dimensionnalité 1 sont appelées dislocations. Une dislocation peut être décrite par la direction de sa ligne et son vecteur de Burgers. Ce dernier représente la direction et l'amplitude de la déformation engendrée par la dislocation. Il existe plusieurs types de dislocations en fonction de l'orientation de la ligne de dislocation par rapport à la direction de son vecteur de Burgers. Il y a en particulier les dislocations coins, qui sont orientés perpendiculairement à leur vecteur de Burgers (ajout d'un demi-plan (AFEB) au-dessus de (AB) dans la structure, Figure 1-15.b), et les dislocations vis, qui sont orientés parallèlement à leur vecteur de Burgers (décrochement de b le long de la ligne de dislocation, points D et D' de la Figure 1-15.c). Hormis les boucles de dislocation, ce type de défaut a la particularité de ne pouvoir avoir comme extrémité qu'une surface libre (face

du cristal, inclusion). En particulier, les dislocations vis ayant permis la croissance en spirale d'un cristal se sont propagées depuis le germe jusqu'à ses faces finales.

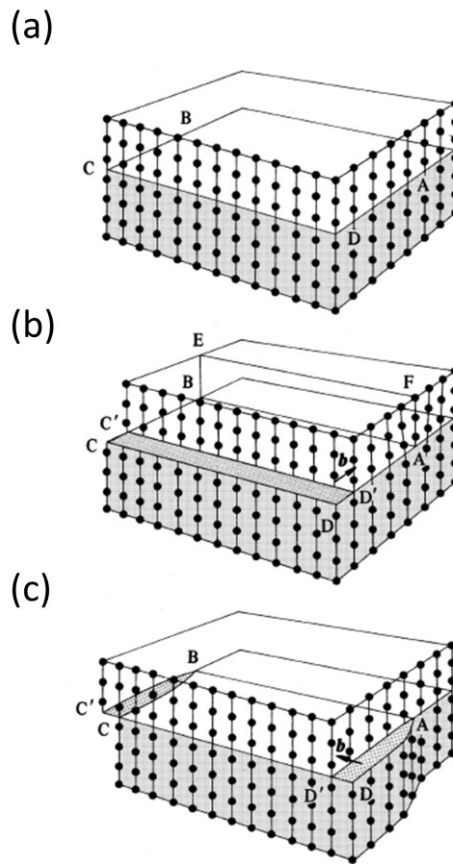


Figure 1-15. (a) Cristal parfait. (b) Dislocation coin dans un cristal. La dislocation est sur la ligne (AB) et provoque une déformation du cristal le long de la ligne (AD). (c) Dislocation vis dans un cristal. La dislocation est sur la ligne (AB) et provoque une déformation du cristal le long de la même ligne.

Reproduit à partir de la référence 75.

Ces défauts peuvent être produits soit en cours de croissance, soit après croissance. En cours de croissance, une première précaution pour éviter la génération de dislocations consiste à limiter autant que possible les instabilités (variations de température et sursaturation) pouvant conduire à l'incorporation d'inclusions de solution ou d'impuretés, sources de dislocations. Il faut également limiter les gradients thermiques pouvant exister entre la surface et le cœur du cristal à la fois pendant son élaboration, puis pendant son retour à température ambiante. En effet, ces gradients peuvent produire des champs de contraintes suffisamment importants dans le cristal pour permettre la génération de dislocations, dont en particulier des boucles de dislocations au niveau des inclusions. Ce problème est généralement évité pour les croissances effectuées proches de l'ambiante ($< 100^{\circ}\text{C}$). Enfin, après croissance, la manipulation des cristaux doit être faite avec précautions pour limiter l'application de contraintes mécaniques ou thermiques.

Les dislocations modifient la structure des bandes électroniques d'un cristal réel par rapport à un cristal parfait.⁵⁷ Il a été montré dans le cas de divers semi-conducteurs inorganique dont le CdTe que la résistivité et le temps de vie des porteurs de charge sont d'autant plus faibles que la densité de dislocation est élevée.⁵²⁻⁵⁷

3.5.2. Défauts bidimensionnels

Nous regroupons dans les défauts de dimensionnalité 2 les joints de grains, qui sont les interfaces entre deux volumes monocristallins (cristallites) d'un cristal, et les macles, qui sont des fautes d'empilement (cf. Figure 1-16).

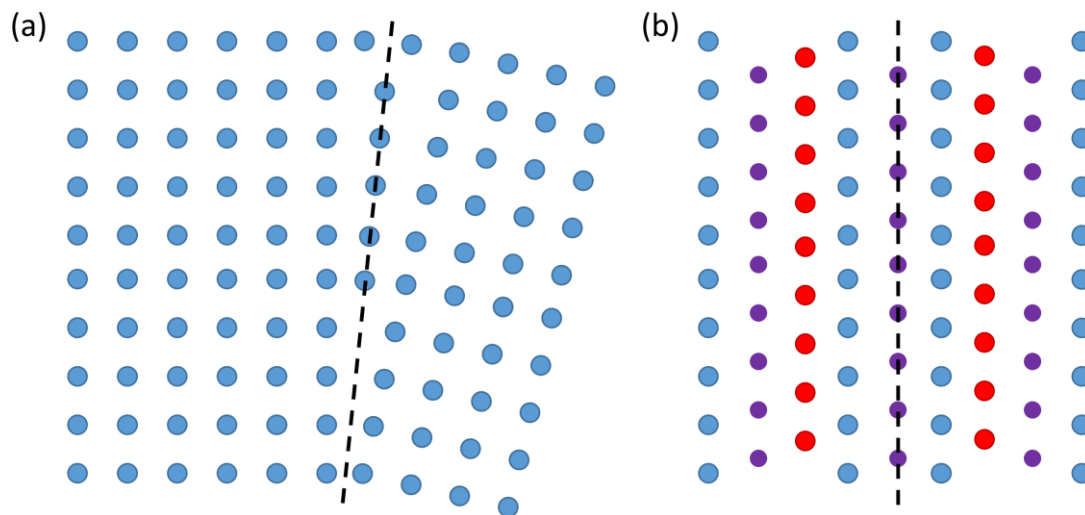


Figure 1-16. Schéma représentant (a) un joint de grain et (b) une macle.

Si deux dimensions de l'espace suffisent à décrire ce type de défauts cristallins, ils engendrent toutefois des désorientations cristallines tridimensionnelles. Il y a ainsi deux impacts de ces défauts sur les propriétés électroniques d'un cristal. Le premier impact est identique à celui des dislocations décrit précédemment. Le deuxième est la perte de l'anisotropie des propriétés d'un cristal. Ainsi, une propriété telle que la mobilité des porteurs de charge peut être maximale dans certaines directions d'un monocristal, mais seulement moyennée dans toutes les directions dans un polycristal (cristal contenant au moins un joint de grain) ou un cristal maclé.

3.5.3. Défauts tridimensionnels

Il existe plusieurs types de défauts tridimensionnels. Par exemple, un cristal peut contenir des inclusions, c'est-à-dire une phase différente de celle formant la matrice cristalline globale. La formation d'inclusions solides peut être évitée en choisissant un domaine (composition, température) du diagramme de phase entre précurseurs du cristal et solvant dans lequel la seule phase solide stable est celle à cristalliser. La formation d'inclusions liquides et gazeuses peut être évitée en évitant la formation d'instabilités au niveau des marches de croissance. Cela est réalisé entre autres en brassant suffisamment

la solution au niveau de l'interface cristal/solution. En effet, cela permet d'homogénéiser la concentration et la température au niveau de l'interface, et d'éviter toute fluctuation locale de la sursaturation. Ainsi, l'écart à l'équilibre, et donc la vitesse de croissance, est le même sur toute la surface du cristal. Grâce à cette homogénéité de vitesse de croissance, il n'y a pas de louvoiement ou de mise en paquet des marches de croissances à la surface du cristal propices à l'inclusion de solvant. Les inclusions sont autant de volumes dans lequel le matériau a des propriétés différentes de celle du cristal parfait. Elles peuvent donc être autant de volumes dans lesquels les charges électroniques ne peuvent pas circuler ou être piégées.

Le matériau peut également être contraint à l'échelle macroscopique en conséquence de la présence des différents défauts cristallins présentés ci-dessus. Ainsi, on peut diminuer l'état de contrainte global du matériau en réduisant la quantité des autres défauts cristallins. Les contraintes, modifient la structure du diagramme de bande.⁵¹ Le taux de contrainte peut également avoir un impact sur la formation de lacunes d'halogènes et leur distribution, et par conséquent sur les propriétés de migration ionique.⁵⁹

En conclusion, la combinaison unique des propriétés des pérovskites hybrides à base d'halogénure de plomb avec la possibilité de les élaborer en solution à basse température en fait des candidats de tout premier plan pour la réalisation de dispositifs de détection des rayons X efficaces et sur de grandes surfaces. Si l'élaboration en solution est possible, elle nécessite toutefois certaines précautions. Ainsi, pour faire croître un monocristal en solution, il est préférable de :

- choisir un germe de la plus haute qualité cristalline possible, et le manipuler avec précautions pour ne pas l'endommager ;
- présenter la face du germe de la plus haute qualité cristalline à la solution de croissance ;
- effectuer la croissance du germe dans la zone métastable ;
- restreindre au maximum les variations de température et de sursaturation en solution pendant la croissance. D'une part, globalement, en choisissant une gamme de température où il n'y a pas de rupture de pente de la courbe de solubilité. D'autre part, localement, en homogénéisant au mieux la sursaturation à l'interface cristal/solution par brassage de la solution.

De manière générale, on essaie de fixer le germe sur un support mobile brassant efficacement la solution. Ce régime de convection forcée permet de pouvoir déterminer la dynamique des fluides au niveau de l'interface solution/cristal. Un changement d'échelle est alors facilité puisque l'on sait, en fonction du volume de solution, quelles géométries de réacteurs et quelles conditions de brassage du cristal dans la solution permettent de conserver la même dynamique des fluides, et donc les mêmes conditions de température et composition à l'interface cristal/ solution.

Nous verrons dans les chapitres 2 et 3 que dans le cas des pérovskites hybrides, et en particulier de MAPbBr_3 , ces principes de base ne suffisent pas pour réussir à faire croître des cristaux de manière contrôlée et reproductible. Il faut tenir compte des spécificités de la chimie des solutions de ces pérovskites hybrides en solution pour appréhender la solubilité, la limite de zone métastable du matériau, ainsi que la cinétique de croissance en solution de MAPbBr_3 en fonction des conditions de croissance (température, sursaturation, etc.).

- (1) Walter, D.; Zscherpel, U.; Ewert, U. Photon Counting and Energy Discriminating X-Ray Detectors - Benefits and Applications. 11.
- (2) Ponpon, J.-P. *Détecteurs à semi-conducteurs: principes et matériaux pour la détection et l'imagerie des rayonnements nucléaires*; Ellipses: Paris, 2007. pp 87-102 ; 129-131.
- (3) Evans, R. D. *The Atomic Nucleus*; R.E. Krieger: Malabar, Fla, 1982. Ch. 24.
- (4) Longxia Li; Fengying Lu; Chun Lee; Black, M.; James, R.; Wright, G.; Bolotnikov, A.; Olsen, R.; Burger, A.; Gostilo, V.; Cirignano, L.; Hadong Kim; Ouimette, D. New Progress in Large-Size CZT (Zn=10%) Single Crystal Growth Using MVB Technique For Room Temperature Radiation Detectors. In *IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science 2004.*; IEEE: Rome, Italy, 2004; Vol. 4, pp 2320–2323. <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2004.1462722>.
- (5) Shah, K. S.; Olschner, F.; Moy, L. P.; Bennett, P.; Misra, M.; Zhang, J.; Squillante, M. R.; Lund, J. C. Lead Iodide X-Ray Detection Systems. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **1996**, *380* (1–2), 266–270. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(96\)00346-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(96)00346-4).
- (6) *Perovskites and Related Mixed Oxides*; Granger, P., Parvulescu, V. I., Parvulescu, V. I., Prellier, W., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016. <https://doi.org/10.1002/9783527686605>.
- (7) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (8) NREL. Best Research Cell efficiency <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- (9) Babu, R.; Giribabu, L.; Singh, S. P. Recent Advances in Halide-Based Perovskite Crystals and Their Optoelectronic Applications. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (4), 2645–2664. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01767>.
- (10) Absorbance photons X simulée <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom2>.
- (11) Wei, W.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Wei, H.; Fang, Y.; Wang, Q.; Deng, Y.; Li, T.; Gruverman, A.; Cao, L.; Huang, J. Monolithic Integration of Hybrid Perovskite Single Crystals with Heterogenous Substrate for Highly Sensitive X-Ray Imaging. *Nat. Photonics* **2017**, *11* (5), 315–321. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.43>.
- (12) Wei, H.; DeSantis, D.; Wei, W.; Deng, Y.; Guo, D.; Savenije, T. J.; Cao, L.; Huang, J. Dopant Compensation in Alloyed CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x Perovskite Single Crystals for Gamma-Ray Spectroscopy. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 826–833.
- (13) Tan, Z.-K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credgington, D.; Hanusch, F.; Bein, T.; Snaith, H. J.; Friend, R. H. Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 687–692. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.149>.
- (14) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable

- Perovskites for Lasing. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (5), 476–480. <https://doi.org/10.1038/nmat3911>.
- (15) Ahmadi, M.; Wu, T.; Hu, B. A Review on Organic-Inorganic Halide Perovskite Photodetectors: Device Engineering and Fundamental Physics. *Adv. Mater.* **2017**, 1605242. <https://doi.org/10.1002/adma.201605242>.
- (16) Wei, H.; Huang, J. Halide Lead Perovskites for Ionizing Radiation Detection. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08981-w>.
- (17) Kasap, S. O.; Zahangir Kabir, M.; Rowlands, J. A. Recent Advances in X-Ray Photoconductors for Direct Conversion X-Ray Image Detectors. *Curr. Appl. Phys.* **2006**, *6* (3), 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.11.001>.
- (18) Szeles, C.; Eissler, E. E.; Reese, D. J.; Cameron, S. E. Radiation Detector Performance of CdTe Single Crystals Grown by the Conventional Vertical Bridgman Technique; James, R. B., Schirato, R. C., Eds.; Denver, CO, USA, 1999; p 98. <https://doi.org/10.1117/12.366626>.
- (19) Nemirovsky, Y.; Ruzin, A.; Asa, G.; Gorelik, J. Study of the Charge Collection Efficiency of CdZnTe Radiation Detectors. *J. Electron. Mater.* **1996**, *25* (8), 1221.
- (20) Szeles, C.; Chalmers, W. C.; Cameron, S. E.; Ndap, J.-O.; Bliss, M.; Lynn, K. G. Semi-Insulating CdZnTe with Improved Structural Perfection for Radiation Detector Applications; James, R. B., Ed.; San Diego, CA, 2001; pp 57–67. <https://doi.org/10.1117/12.450773>.
- (21) Yakunin, S.; Dirin, D. N.; Shynkarenko, Y.; Morad, V.; Cherniukh, I.; Nazarenko, O.; Kreil, D.; Nauser, T.; Kovalenko, M. V. Detection of Gamma Photons Using Solution-Grown Single Crystals of Hybrid Lead Halide Perovskites. *Nat. Photonics* **2016**, *10* (9), 585–589. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.139>.
- (22) He, Y.; Ke, W.; Alexander, G. C. B.; McCall, K. M.; Chica, D. G.; Liu, Z.; Hadar, I.; Stoumpos, C. C.; Wessels, B. W.; Kanatzidis, M. G. Resolving the Energy of γ -Ray Photons with MAPbI₃ Single Crystals. *ACS Photonics* **2018**, *5* (10), 4132–4138. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00873>.
- (23) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Peters, J. A.; Liu, Z.; Sebastian, M.; Im, J.; Chasapis, T. C.; Wibowo, A. C.; Chung, D. Y.; Freeman, A. J.; et al. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr₃: A New Material for High-Energy Radiation Detection. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (7), 2722–2727. <https://doi.org/10.1021/cg400645t>.
- (24) He, Y.; Matei, L.; Jung, H. J.; McCall, K. M.; Chen, M.; Stoumpos, C. C.; Liu, Z.; Peters, J. A.; Chung, D. Y.; Wessels, B. W.; Wasielewski, M. R.; Dravid, V. P.; Burger, A.; Kanatzidis, M. G. High Spectral Resolution of Gamma-Rays at Room Temperature by Perovskite CsPbBr₃ Single Crystals. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04073-3>.

- (25) Dirin, D. N.; Cherniukh, I.; Yakunin, S.; Shynkarenko, Y.; Kovalenko, M. V. Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (23), 8470–8474. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04298>.
- (26) Wei, H.; Fang, Y.; Mulligan, P.; Chuirazzi, W.; Fang, H.-H.; Wang, C.; Ecker, B. R.; Gao, Y.; Loi, M. A.; Cao, L.; Huang, J. Sensitive X-Ray Detectors Made of Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Single Crystals. *Nat. Photonics* **2016**, *10* (5), 333–339. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.41>.
- (27) Zhang, H.; Gao, Z.; Liang, R.; Zheng, X.; Geng, X.; Zhao, Y.; Xie, D.; Hong, J.; Tian, H.; Yang, Y.; Wang, X.; Ren, T.-L. X-Ray Detector Based on All-Inorganic Lead-Free Cs₂AgBiBr₆ Perovskite Single Crystal. *IEEE Trans. Electron Devices* **2019**, *66* (5), 2224–2229. <https://doi.org/10.1109/TED.2019.2903537>.
- (28) Onoda-Yamamuro, N.; Matsuo, T.; Suga, H. Calorimetric and IR Spectroscopic Studies of Phase Transitions in Methylammonium Trihalogenoplumbates (II). *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51* (12), 1383–1395.
- (29) Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; Goriely, A.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7586. <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>.
- (30) Rakita, Y.; Kedem, N.; Gupta, S.; Sadhanala, A.; Kalchenko, V.; Böhm, M. L.; Kulbak, M.; Friend, R. H.; Cahen, D.; Hodes, G. Low-Temperature Solution-Grown CsPbBr₃ Single Crystals and Their Characterization. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (10), 5717–5725. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00764>.
- (31) Higgins, M.; Reyes-Banda, M. G.; Martínez-Falomir, G. G.; Bouanani, L. E.; Murillo, B.; Chavez-Urbiola, I. R.; Pintor-Monroy, M. I.; Ely, F.; Mathew, X.; Quevedo-Lopez, M. A. Solvent-Free and Large Area Compatible Deposition of Methylammonium Lead Bromide Perovskite by Close Space Sublimation and Its Application in PIN Diodes. *Thin Solid Films* **2019**, *692*, 137585. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137585>.
- (32) Jung, H. S.; Park, N. G. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Small* **2015**, *11* (1), 10–25. <https://doi.org/10.1002/sml.201402767>.
- (33) Su, J.; Sang, L.; Wang, D.; Lu, D.; Wang, W.; Wen, Y. Solution Growth and Morphology of CH₃NH₃PbBr₃ Single Crystals in Different Solvents. *Cryst. Res. Technol.* **2016**, *51* (11), 650–655. <https://doi.org/10.1002/crat.201600193>.
- (34) Giesbrecht, N.; Schlipf, J.; Oesinghaus, L.; Binek, A.; Bein, T.; Müller-Buschbaum, P.; Docampo, P. Synthesis of Perfectly Oriented and Micrometer-Sized MAPbBr₃ Perovskite Crystals for Thin-Film Photovoltaic Applications. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (1), 150–154. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00050>.
- (35) Lee, L.; Baek, J.; Park, K. S.; Lee, Y.-E.; Shrestha, N. K.; Sung, M. M. Wafer-Scale Single-Crystal Perovskite Patterned Thin Films Based on Geometrically-Confined

- Lateral Crystal Growth. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1). <https://doi.org/10.1038/ncomms15882>.
- (36) Pourdavoud, N.; Wang, S.; Mayer, A.; Hu, T.; Chen, Y.; Marianovich, A.; Kowalsky, W.; Heiderhoff, R.; Scheer, H.-C.; Riedl, T. Photonic Nanostructures Patterned by Thermal Nanoimprint Directly into Organo-Metal Halide Perovskites. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (12), 1605003. <https://doi.org/10.1002/adma.201605003>.
- (37) Mayer, A.; Buchmüller, M.; Wang, S.; Steinberg, C.; Papenheim, M.; Scheer, H.-C.; Pourdavoud, N.; Haeger, T.; Riedl, T. Thermal Nanoimprint to Improve the Morphology of MAPbX₃ (MA = Methylammonium, X = I or Br). *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **2017**, *35* (6), 06G803. <https://doi.org/10.1116/1.4991619>.
- (38) Gu, Z.; Wang, K.; Li, H.; Gao, M.; Li, L.; Kuang, M.; Zhao, Y. S.; Li, M.; Song, Y. Direct-Writing Multifunctional Perovskite Single Crystal Arrays by Inkjet Printing. *Small* **2017**, *13* (8), 1603217. <https://doi.org/10.1002/sml.201603217>.
- (39) Gu, Z.; Huang, Z.; Li, C.; Li, M.; Song, Y. A General Printing Approach for Scalable Growth of Perovskite Single-Crystal Films. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (6), eaat2390.
- (40) Wang, G.; Li, D.; Cheng, H.-C.; Li, Y.; Chen, C.-Y.; Yin, A.; Zhao, Z.; Lin, Z.; Wu, H.; He, Q.; Ding, M.; Liu, Y.; Huang, Y.; Duan, X. Wafer-Scale Growth of Large Arrays of Perovskite Microplate Crystals for Functional Electronics and Optoelectronics. *Sci. Adv.* **2015**, *1* (9), e1500613–e1500613. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500613>.
- (41) Feng, J.; Yan, X.; Zhang, Y.; Wang, X.; Wu, Y.; Su, B.; Fu, H.; Jiang, L. “Liquid Knife” to Fabricate Patterning Single-Crystalline Perovskite Microplates toward High-Performance Laser Arrays. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (19), 3732–3741. <https://doi.org/10.1002/adma.201505952>.
- (42) Feng, J.; Yan, X.; Liu, Y.; Gao, H.; Wu, Y.; Su, B.; Jiang, L. Crystallographically Aligned Perovskite Structures for High-Performance Polarization-Sensitive Photodetectors. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (16), 1605993. <https://doi.org/10.1002/adma.201605993>.
- (43) Geske, T.; Li, J.; Worden, M.; Shan, X.; Chen, M.; Bade, S. G. R.; Yu, Z. Deterministic Nucleation for Halide Perovskite Thin Films with Large and Uniform Grains. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (40), 1702180. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702180>.
- (44) Dualeh, A.; Gao, P.; Seok, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (21), 6160–6164. <https://doi.org/10.1021/cm502468k>.
- (45) Liu, Y.; Yang, Z.; Cui, D.; Ren, X.; Sun, J.; Liu, X.; Zhang, J.; Wei, Q.; Fan, H.; Yu, F.; et al. Two-Inch-Sized Perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (35), 5176–5183. <https://doi.org/10.1002/adma.201502597>.

- (46) Dang, Y.; Liu, Y.; Sun, Y.; Yuan, D.; Liu, X.; Lu, W.; Liu, G.; Xia, H.; Tao, X. Bulk Crystal Growth of Hybrid Perovskite Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *CrystEngComm* **2015**, *17* (3), 665–670. <https://doi.org/10.1039/C4CE02106A>.
- (47) Nayak, P. K.; Moore, D. T.; Wenger, B.; Nayak, S.; Haghghirad, A. A.; Noel, N. K.; Vincent, K. A.; Snaith, H. J. Revealing the Mechanism for Rapid Growth of Organic-Inorganic Halide Perovskite Crystals. *Nature* **2016**, *7*, in review. <https://doi.org/10.1038/ncomms13303>.
- (48) Maculan, G.; Sheikh, A. D.; Abdelhady, A. L.; Saidaminov, M. I.; Haque, M. A.; Murali, B.; Alarousu, E.; Mohammed, O. F.; Wu, T.; Bakr, O. M. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (19), 3781–3786. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01666>.
- (49) Shi, D.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Yuan, M.; Alarousu, E.; Buin, A.; Chen, Y.; Hoogland, S.; Rothenberger, A.; Katsiev, K.; Losovyj, Y.; Zhang, X.; Dowben, P. A.; Mohammed, O. F.; Sargent, E. H.; Bakr, O. M. Low Trap-State Density and Long Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals. *Science* **2015**, *347* (6221), 519–522. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2725>.
- (50) Tilli, M.; Haapalinn, A. Properties of Silicon. In *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*; Elsevier, 2015; pp 3–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-29965-7.00001-4>.
- (51) Sun, Y.; Thompson, S. E.; Nishida, T. *Strain Effect in Semiconductors*; Springer US: Boston, MA, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0552-9>.
- (52) Buis, C. Etude Des Corrélations Entre Les Défauts Structuraux et Les Inhomogénéités Spatiales Des Détecteurs de Rayons X à Base de CdTe Pour l'imagerie Médicale. PhD Thesis, 2013.
- (53) Figielski, T. Dislocations as Electrically Active Centres in Semiconductors—Half a Century from the Discovery. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (48), 12665.
- (54) List, R. S. Electrical Effects of Dislocations and Other Crystallographic Defects in $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ n-on-p Photodiodes. *J. Electron. Mater.* **1993**, *22* (8), 1017–1025.
- (55) Mahajan, S. Defects in Semiconductors and Their Effects on Devices. *Acta Mater.* **2000**, *48* (1), 137.
- (56) Kurtz, A. D.; Kulin, S. A.; Averbach, B. L. Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors. *Phys. Rev.* **1956**, *101* (4), 1285.
- (57) Mataré, H. F. *Defect Electronics in Semiconductors*; Wiley-Interscience: New York, 1971.
- (58) Tisdale, J. T.; Smith, T.; Salasin, J. R.; Ahmadi, M.; Johnson, N.; Ievlev, A. V.; Koehler, M.; Rawn, C. J.; Lukosi, E.; Hu, B. Precursor Purity Effects on Solution-Based Growth of MAPbBr_3 Single Crystals towards Efficient Radiation Sensing. *CrystEngComm* **2018**, *20* (48), 7818–7825. <https://doi.org/10.1039/C8CE01498A>.

- (59) Jones, T. W.; Osherov, A.; Alsari, M.; Sponseller, M.; Duck, B. C.; Jung, Y.-K.; Settens, C.; Niroui, F.; Brenes, R.; Stan, C. V.; Li, Y.; Abdi-Jalebi, M.; Tamura, N.; Macdonald, J. E.; Burghammer, M.; Friend, R. H.; Bulović, V.; Walsh, A.; Wilson, G. J.; Lilliu, S.; Stranks, S. D. Lattice Strain Causes Non-Radiative Losses in Halide Perovskites. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (2), 596–606. <https://doi.org/10.1039/C8EE02751J>.
- (60) Zhao, J.; Deng, Y.; Wei, H.; Zheng, X.; Yu, Z.; Shao, Y.; Shield, J. E.; Huang, J. Strained Hybrid Perovskite Thin Films and Their Impact on the Intrinsic Stability of Perovskite Solar Cells. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (11), eaao5616. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao5616>.
- (61) Rao, H.-S.; Li, W.-G.; Chen, B.-X.; Kuang, D.-B.; Su, C.-Y. In Situ Growth of 120 cm² CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Crystal Film on FTO Glass for Narrowband-Photodetectors. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (16), 1602639. <https://doi.org/10.1002/adma.201602639>.
- (62) Liu, Y.; Zhang, Y.; Zhao, K.; Yang, Z.; Feng, J.; Zhang, X.; Wang, K.; Meng, L.; Ye, H.; Liu, M.; Liu, S. F. A 1300 Mm² Ultrahigh-Performance Digital Imaging Assembly Using High-Quality Perovskite Single Crystals. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (29), 1707314. <https://doi.org/10.1002/adma.201707314>.
- (63) Liu, Y.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Feng, J.; Xu, Z.; Li, Q.; Hu, M.; Ye, H.; Zhang, X.; Liu, M.; Zhao, K.; Liu, S. Low-Temperature-Gradient Crystallization for Multi-Inch High-Quality Perovskite Single Crystals for Record Performance Photodetectors. *Mater. Today* **2019**, *22*, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.002>.
- (64) Liu, X.; Zhang, H.; Zhang, B.; Dong, J.; Jie, W.; Xu, Y. Charge Transport Behavior in Solution-Grown Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Single Crystal Using α Particles. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (26), 14355–14361. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03512>.
- (65) Zhang, L.; Liu, Y.; Ye, X.; Han, Q.; Ge, C.; Cui, S.; Guo, Q.; Zheng, X.; Zhai, Z.; Tao, X. Exploring Anisotropy on Oriented Wafers of MAPbBr₃ Crystals Grown by Controlled Antisolvent Diffusion. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (11), 6652–6660. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00896>.
- (66) DeVoe, H. Thermodynamics and Chemistry. 2010.
- (67) *Handbook of Crystal Growth. Vol. 1 Pt. A: Fundamentals Thermodynamics and Kinetics*, 2. ed.; Nishinaga, T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2015. Chap. 7 et 8.
- (68) Kruger, F.; Finke, W. 228, 246, K1, 120, Gr2, (November 5, 1910).
- (69) Leroudier, J. Croissance Rapide En Solution de Cristaux Pour l'optique Non Linéaire Quadratique, Grenoble, 2011.
- (70) *Handbook of Crystal Growth. Vol. 2 Pt. B: Bulk Crystal Growth Growth Mechanisms and Dynamics*, 2. ed.; Rudolph, P., Nishinaga, T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2015. Ch. 27.
- (71) Brice, J. C.; Rudolph, P. Crystal Growth. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH &

- Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007.
https://doi.org/10.1002/14356007.a08_099.pub2.
- (72) Rablau, C. I.; Setzler, S. D.; Halliburton, L. E.; Giles, N. C.; Doty, F. P. Point Defects in Cd_{1-x}Zn_xTe: A Correlated Photoluminescence and EPR Study. *J. Electron. Mater.* **1998**, *27* (6), 813–819. <https://doi.org/10.1007/s11664-998-0058-7>.
- (73) Lordi, V. Point Defects in Cd(Zn)Te and TlBr: Theory. *J. Cryst. Growth* **2013**, *379*, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.03.003>.
- (74) Gul, R.; Li, Z.; Bolotnikov, A.; Keeter, K.; Rodriguez, R.; James, R. Point Defect Characterization in CdZnTe. In *2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*; IEEE: Dresden, Germany, 2008; pp 222–226. <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2008.4775155>.
- (75) Mercier, J. P.; Zambelli, G.; Kurz, W.; Mercier, J. P. *Introduction à la science des matériaux*, 3. éd. ent. rev. et augm.; Traité des matériaux; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes: Lausanne, 2002. Ch. 7

2

Etude chimique et thermodynamique du système solution/cristal

Contenu du chapitre

1.	Etude de la spéciation du Pb(+II).....	43
1.1.	Calculs de la spéciation du Pb(+II) dans le DMF.....	44
1.2.	Explications des observations expérimentales dans le DMF	47
1.2.1.	Faible taux de germination	47
1.2.2.	Solubilité dépendant du rapport des précurseurs.....	48
1.3.	Calcul de spéciation du Pb(+II) dans les mélanges H ₂ O/HBr.....	51
1.4.	Explication des observations expérimentales dans les mélanges HBr/H ₂ O	53
1.4.1.	Solubilité dépendant de la concentration en HBr.....	53
1.4.2.	Dégradation de MAPbBr ₃ dans les solutions H ₂ O/HBr faiblement concentrés	54
2.	Stabilité chimique et thermique des systèmes solution/cristal	57
2.1.	Oxydation du Br(-I).....	57
2.2.	Stabilité des solvants DMF et H ₂ O/HBr	58
2.3.	Stabilité des cristaux de MAPbBr ₃	60
3.	Solubilité de MAPbBr ₃	65
3.1.	Protocole pour la détermination des courbes de solubilité	65
3.2.	Solubilité de MAPbBr ₃ dans le DMF.....	66
3.3.	Solubilité de MAPbBr ₃ en solutions aqueuse de HBr.....	68
4.	Conclusions du chapitre 2.....	72



L'une des principales difficultés de la croissance en solution est de trouver un solvant dans lequel le composé d'intérêt est soluble. La difficulté du choix du solvant est plus grande encore pour les matériaux hybrides organique-inorganique, puisque leurs précurseurs ont des propriétés physico-chimiques complètement différentes.

Le N,N-diméthylformamide (DMF) et des solutions aqueuses d'acide bromhydrique (HBr) ont déjà été utilisés pour faire croître des monocristaux millimétriques de MAPbBr_3 .¹⁻³ Dans le cas du DMF, il est relativement aisé de faire croître des monocristaux sans défauts cristallins visibles à l'œil nu. Ces solvants sont donc de bons candidats pour notre étude de causalités entre conditions de croissance et qualité cristalline. Toutefois, il n'y a actuellement que peu de données sur les espèces dissoutes présentes en solution dans ces solvants, sur la stabilité chimique et thermique des solutions de croissance, et enfin sur les courbes de solubilité de MAPbBr_3 dans ces solvants. Ces éléments sont des prérequis à une étude poussée de la croissance cristalline en solution dans la mesure où ils peuvent avoir un impact fort sur les conditions de croissance ainsi que sur la qualité cristalline des cristaux élaborés.

Dans ce chapitre, nous allons ainsi voir que des premières observations expérimentales montrent l'importance de certains équilibres chimiques comme la spéciation du plomb à l'état d'oxydation +2, Pb(+II), et l'oxydation du brome à l'état d'oxydation -1, Br(-I), pour les solutions de croissance, ainsi que la réactivité (stabilité chimique et thermique) des monocristaux de MAPbBr_3 . Cela nous permettra, dans un premier temps, de choisir un solvant pour la cristallogenèse de MAPbBr_3 en atmosphère ambiante. Ensuite, cette même étude nous permettra de déterminer de premières conditions de croissance propices à l'élaboration de cristaux de haute qualité cristalline en atmosphère ambiante dans le chapitre suivant.

1. Etude de la spéciation du Pb(+II)

Au cours des expériences menées dans le DMF, nous avons fait plusieurs observations qui montrent un caractère particulier du système chimique $\text{MAPbBr}_3/\text{DMF}$.

1. La solubilité de MAPbBr_3 dans le DMF est rétrograde, indiquant une plus grande stabilité des espèces en solution que dans la structure cristalline.
2. Des solvates tels que $\text{MAPbBr}_3 \cdot \text{DMF}$, et $\text{PbBr}_2 \cdot \text{DMF}$ peuvent cristalliser en solution,^{4,5} suggérant que des complexes plomb-solvant sont thermodynamiquement stables en solution.
3. Le taux de germination est faible (seulement quelques embryons/cm³.jour) au regard de la très forte solubilité, et ce, même à de très fortes sursaturation relatives (50 %).

4. La solubilité de MAPbBr_3 évolue en fonction du rapport des précurseurs $\text{PbBr}_2/\text{MABr}$ mis en solution, avec en particulier une augmentation de la solubilité pour un large excès de MABr .

De même, le système chimique $\text{MAPbBr}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$ présente un certain nombre de spécificités.

1. La solubilité de MAPbBr_3 augmente avec la concentration en HBr .
2. MAPbBr_3 se dégrade en un solide blanc dans les solutions aqueuses de HBr de concentration inférieure ou égale à 1,8 mol/L.

Ces observations expérimentales peuvent être expliquées si la dissolution de MAPbBr_3 n'est pas une simple solvation des ions mais que plusieurs complexes du $\text{Pb}(+\text{II})$ sont présents en solution. La stabilité de différents complexes du $\text{Pb}(+\text{II})$ dans le DMF et dans l'eau est établie et documentée.⁶⁻¹⁰ Les calculs de la spéciation du $\text{Pb}(+\text{II})$, c'est-à-dire de la proportion de chaque espèce du $\text{Pb}(+\text{II})$ en solution, vont être présentés. Ils permettront à la fois d'expliquer les observations faites et d'aider aux choix du solvant et des conditions de croissance pour la suite.

1.1. Calculs de la spéciation du $\text{Pb}(+\text{II})$ dans le DMF

Les précurseurs utilisés pour la croissance de cristaux de MAPbBr_3 sont MABr et PbBr_2 . Nous avons donc calculé la proportion des différentes espèces chimiques contenant du $\text{Pb}(+\text{II})$ dans une solution de précurseurs MABr et PbBr_2 dans le DMF. Les constantes de complexation disponibles dans la littérature ne permettent de prendre en compte que certains complexes.⁶⁻⁸ Dans l'étude de la référence 8, les proportions de PbBr^+ et PbBr_2 ont été estimées négligeables devant celles de $\text{Pb}(\text{DMF})_6^{2+}$, PbBr_3^- , et PbBr_4^{2-} , et la formation des complexes PbBr_5^{3-} et PbBr_6^{4-} n'ayant pas été mise en évidence, ces derniers ont été négligés. Ainsi, les seules espèces chimiques considérées en solution sont : MA^+ , Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{DMF})_6^{2+}$, PbBr_3^- , PbBr_4^{2-} , et Br^- .

Les équations utilisées pour calculer les proportions des différentes espèces en solution expriment la conservation de la quantité des cations en solution ($\text{Pb}(+\text{II})$ et MA^+), l'expression de la quantité de chaque complexe en fonction de sa constante de formation, et l'électroneutralité en solution. Les hypothèses suivantes permettent la résolution de ces équations avec les données thermodynamiques disponibles.

1. Il n'y a que des espèces dissoutes en solution. Cette hypothèse est utilisée pour les bilans de masse.
2. Le sel MABr est complètement dissocié en ions MA^+ et Br^- en solution, et le cation organique ne participe à aucune transformation chimique (en particulier, il reste

protoné). Ces hypothèses sont utilisées pour le bilan de masse de MA^+ et l'électroneutralité.

3. Le plomb et le brome en solution ont le même degré d'oxydation que dans MAPbBr_3 , c'est-à-dire respectivement +2 et -1. Cette hypothèse est utilisée pour les bilans de masse et l'électroneutralité.
4. Les coefficients d'activité ne sont pas pris en compte et les calculs sont faits pour une solution à 20°C et pour une pression de 1 bar.

Les calculs de spéciation du Pb(+II) consistent donc à résoudre un système de six équations à six inconnues (les quantités de chaque espèce chimique en solution) et deux paramètres (les quantités de MABr et de PbBr_2 initialement introduites en solution). Le détail de la résolution est présenté dans l'annexe 1.

La Figure 2-1 trace la proportion (relative à la quantité de PbBr_2 initialement introduite en solution) de chaque espèce du Pb(+II) en solution en fonction de la quantité d'ion Br^- libre en solution.

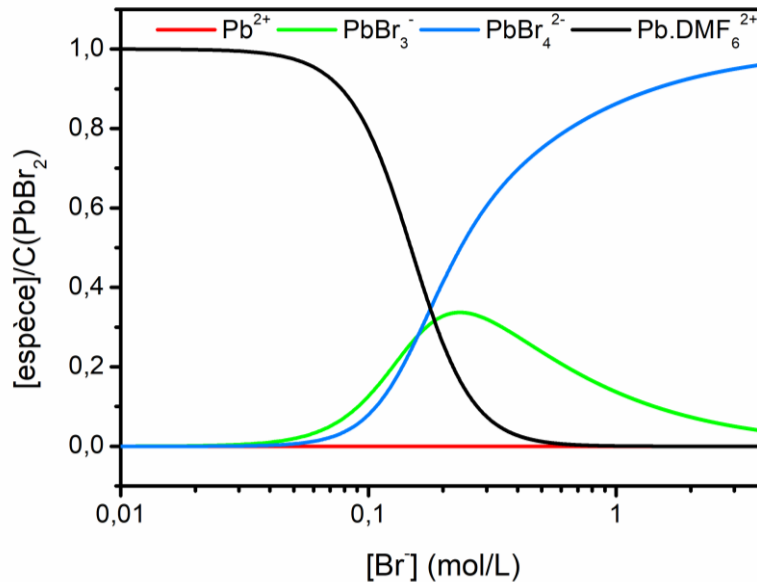


Figure 2-1. Proportions relatives des différentes espèces contenant Pb(+II) en solution en fonction de la concentration d'ions Br^- libres en solution.^a

^a La concentration d'une espèce chimique X notée $[\text{X}]$ est la concentration de cette espèce dissoute en solution, tandis que $C(\text{X})$ représente la quantité de matière totale de l'espèce X introduite en solution sans considération sur les espèces dissoutes présentes en solution. Par exemple, $C(\text{PbBr}_2)$ correspond simplement au rapport de la quantité de matière de PbBr_2 introduite en solution sur le volume de solution. Cette quantité de matière peut ensuite se répartir de n'importe quelle manière entre différentes espèces chimiques dissoutes.

Cette figure montre que la quantité de Pb(+II) libre en solution, Pb^{2+} , est négligeable. Cela est dû à la stabilité des complexes $\text{Pb}(\text{DMF})_6^{2+}$ et PbBr_n^{2-n} . A faible concentration en Br^- libre en solution, Br^- , le complexe $\text{Pb}(\text{DMF})_6^{2+}$ est l'espèce dissoute majoritaire. Or, il ne peut pas être mis en jeu dans la cristallisation sans rupture de liaisons Pb-DMF. Sa présence en solution engendre donc, au minimum, une réduction de la quantité des espèces immédiatement disponibles pour la cristallisation.

La Figure 2-2 trace la proportion relative de chaque espèce du Pb(+II) en solution en fonction de la quantité de MAPbBr_3 ($C(\text{PbBr}_2) = C(\text{MABr}) = C(\text{MAPbBr}_3)$).

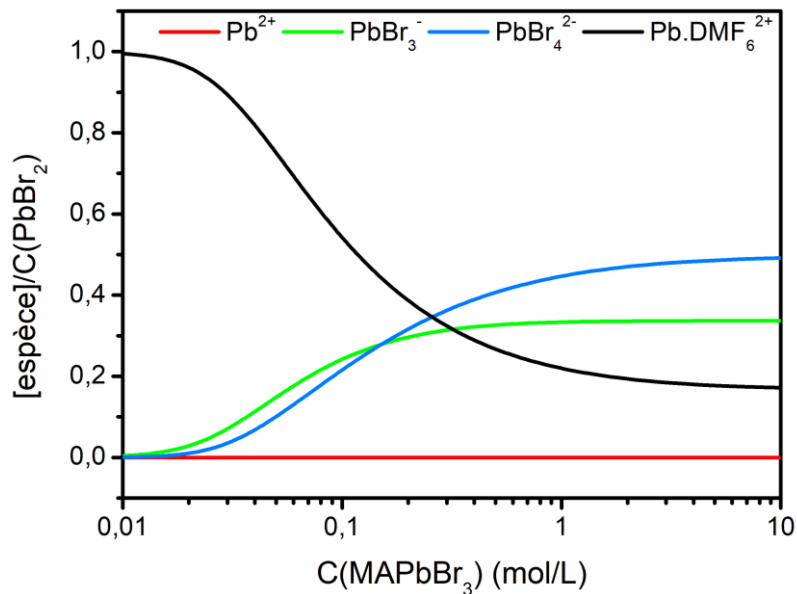


Figure 2-2. Proportions relatives des différentes espèces contenant Pb(+II) en solution en fonction de la concentration molaire de MAPbBr_3 introduite en solution.

Cette figure montre que, quelle que soit la concentration de la solution en MAPbBr_3 , la proportion de complexe $\text{Pb}(\text{DMF})_6^{2+}$ reste non négligeable et doit donc être considérée pour la cristallisation de MAPbBr_3 dans le DMF.

La Figure 2-3 trace la proportion relative de chaque espèce du Pb(+II) en solution en fonction du rapport des précurseurs $r = \frac{C(\text{PbBr}_2)}{C(\text{MABr})}$. Cette figure est tracée pour une concentration de 2 mol/L de PbBr_2 pour $r \leq 1$, et de 2 mol/L de MABr pour $r \geq 1$.^b

^b Nous verrons à la partie 3.2 que la solubilité de MAPbBr_3 à 20°C est de 2 mol/L dans le DMF.

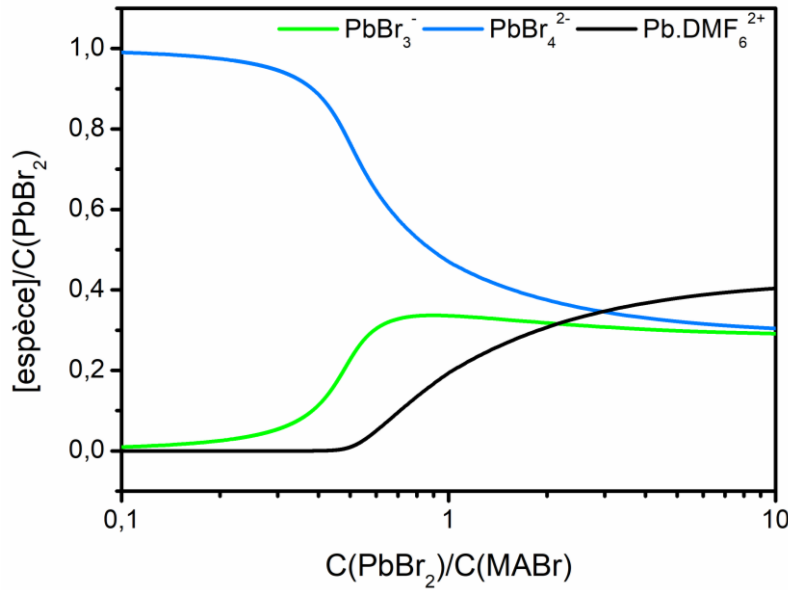


Figure 2-3. Proportions relatives des différentes espèces contenant Pb(+II) en solution en fonction du rapport de la quantité de PbBr₂ sur la quantité de MABr.

Cette figure montre que les proportions d'ions PbBr₃⁻ et PbBr₄²⁻ varient peu pour un excès de PbBr₂, tandis que, du fait de la plus grande stabilité des complexes PbBr₄²⁻, les proportions de Pb.DMF₆²⁺ et PbBr₃⁻ tendent vers zéro pour un large excès de MABr.

1.2. Explications des observations expérimentales dans le DMF

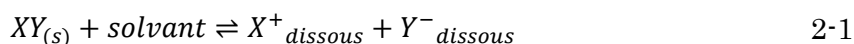
1.2.1. Faible taux de germination

On observe un taux de germination de seulement quelques embryons par millilitres de solution, même à 50 % de sursaturation relative et 85°C. Une explication possible serait que la germination soit inhibée par la formation de complexes Pb.DMF₆²⁺ et PbBr₄²⁻. La présence de ces complexes réduit d'autant la sursaturation effective. De plus, par commodité, les solutions sont préparées à température ambiante, alors que leur température d'équilibre était de 58,3°C. Elles étaient donc initialement très fortement sous-saturées. Or, plus une solution est sous-saturée, plus les agrégats présents en solution sont de taille réduite et tendent vers des espèces complètement dissociées ou des complexes. La durée de formation d'agrégats de taille critique s'en trouve rallongée d'autant. Il a déjà été remarqué pour d'autres systèmes soluté/solvant fortement sous-saturés, que le temps d'induction avant la formation du premier embryon était alors sensiblement augmentée (d'un facteur trois pour le système KH₂PO₄/H₂O)¹¹. Enfin, la grande stabilité du complexe mettant en jeu le solvant laisse penser que la barrière d'énergie liée à la désolvatation doit être particulièrement haute, ce qui réduit le taux de

germination. Ainsi, les complexes du Pb(+II) et la forte sous-saturation initiale des solutions de croissance participent à fortement diminuer le taux de germination.

1.2.2. Solubilité dépendant du rapport des précurseurs

On observe que la solubilité de MAPbBr_3 diminue pour un excès de PbBr_2 en solution, et peut augmenter pour un large excès de MABr . Or, « l'effet d'ion commun » nous conduit à attendre une diminution de la solubilité pour tout excès, en MABr ou en PbBr_2 par rapport à la stœchiométrie 1:1 de MAPbBr_3 . On peut expliciter cet effet en considérant l'équilibre suivant :



La constante de réaction de cet équilibre est appelée produit de solubilité. Comme pour toute constante de réaction standard,¹² ce produit de solubilité peut être exprimé en fonction de l'activité de chacune des espèces de l'équilibre 2-1 :

$$K_s^\circ(T) = \frac{a(\text{X}^+_{\text{dissous}}) \cdot a(\text{Y}^-_{\text{dissous}})}{a(\text{XY}_{(s)}) \cdot a(\text{solvant})}$$

En négligeant les coefficients d'activité, on obtient :

$$K_s^\circ(T) = [\text{X}^+_{\text{dissous}}] \cdot [\text{Y}^-_{\text{dissous}}]$$

Considérons maintenant, de plus, que les seules espèces chimiques en solution soient les ions X^+ et Y^- et que l'un d'eux est ajouté en excès par rapport à la stœchiométrie de XY . Le rapport de ces ions en solution, r , caractérise l'excès relatif de l'un d'eux, c'est-à-dire l'écart à la stœchiométrie ($r \neq 1$). La solubilité de XY , s , est égale à la quantité du précurseur en plus faible quantité. Dans ce cas, on peut exprimer le produit de solubilité en fonction de r et de s :

$$K_s^\circ(T) = r \cdot s(r)^2$$

Or, une constante de réaction est indépendante de la composition du système, d'où :

$$r \cdot s(r)^2 = 1 \cdot s(r=1)^2$$

La solubilité en cas d'excès d'un ion, $s(r > 1)$, est donc inférieure à celle à stœchiométrie ($r = 1$) :

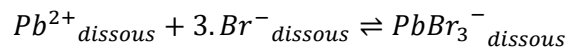
$$s(r) < s(r = 1)$$

Cet effet est observé dès lors que chacune des espèces constituantes d'un sel n'est présente que sous forme d'une unique espèce chimique en solution. Ainsi, en considérant que MA^+ , Pb^{2+} , et Br^- sont les seules espèces chimiques dissoute en solution, l'effet d'ion commun devrait conduire à une diminution de la solubilité de MAPbBr_3 dès lors que les précurseurs ne sont plus en proportions stœchiométriques.

Dans le cas de MAPbBr_3 , l'effet apparait bien pour un excès de PbBr_2 . Toutefois, la solubilité augmente pour un large excès de MABr , correspondant à $r < 0,4$. La présence de plusieurs espèces du Pb(+II) en solution permet d'expliquer cette observation. En effet, le produit de solubilité de MAPbBr_3 est donné par :

$$K_s^\circ(T) = [\text{MA}^+] \cdot [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^3$$

Afin de déduire la solubilité hors stœchiométrie de la Figure 2-3, nous pouvons exprimer ce produit de solubilité en fonction de la constante de complexation β_3 , correspondant à l'équilibre :



Ainsi :

$$K_s^{\circ}(T) = [MA^+]. \frac{[PbBr_3^{-}]}{\beta_3(T)}$$

De plus, les hypothèses faites pour les calculs de spéciation impliquent :

$$[MA^+] = C(MABr)$$

D'où :

$$K_s^{\circ}(T) = C(MABr). \frac{[PbBr_3^{-}]}{\beta_3(T)}$$

Ensuite, la concentration en solution de l'espèce $[PbBr_3^{-}]$ ne dérive pas simplement de la solubilisation de $MAPbBr_3$ mais est à l'équilibre avec les autres complexes pouvant se former en solution. Soient $x(PbBr_3^{-}) = \frac{[PbBr_3^{-}]}{C(PbBr_2)}$ (courbe verte, Figure 2-3) la proportion de cette espèce en solution par rapport à la quantité de $PbBr_2$ initialement engagée, et $r = \frac{C(PbBr_2)}{C(MABr)}$ le rapport des concentrations des précurseurs. Le produit de solubilité devient alors :

$$K_s^{\circ}(T) = \frac{C(PbBr_2)^2}{r} \cdot \frac{x(PbBr_3^{-})}{\beta_3(T)} \quad 2-2$$

En cas d'excès de MABr ($r \leq 1$), à l'équilibre, la concentration en précurseur $PbBr_2$ fixe la solubilité en $MAPbBr_3$:

$$C(PbBr_2) = s$$

Ainsi, l'équation 2-2 devient :

$$K_s^{\circ}(T) = \frac{s^2}{r} \cdot \frac{x(PbBr_3^{-})}{\beta_3(T)}$$

D'où, le produit de solubilité étant constant à température constante, l'expression de la solubilité en excès de MABr ($r < 1$) :

$$\frac{s(r < 1)}{s(r = 1)} = \sqrt{r} \cdot \sqrt{\frac{x(PbBr_3^{-}, r = 1)}{x(PbBr_3^{-}, r)}} \quad 2-3$$

Pour un excès de $PbBr_2$ ($r \geq 1$), c'est cette fois la concentration initiale en précurseur MABr qui fixe la solubilité en $MAPbBr_3$. D'où :

$$C(PbBr_2) = r \cdot s$$

Ainsi, l'équation 2-2 devient :

$$K_s^{\circ}(T) = r \cdot s^2 \cdot \frac{x(PbBr_3^{-})}{\beta_3(T)}$$

D'où une solubilité en excès de $PbBr_2$ ($r > 1$) telle que :

$$\frac{s(r > 1)}{s(r = 1)} = \frac{1}{\sqrt{r}} \cdot \sqrt{\frac{x(\text{PbBr}_3^-, r = 1)}{x(\text{PbBr}_3^-, r)}} \quad 2-4$$

Nous pouvons ainsi déterminer l'évolution de la solubilité en fonction du rapport de précurseurs r à partir de la Figure 2-3, et des équations 2-3 et 2-4 (Figure 2-4).

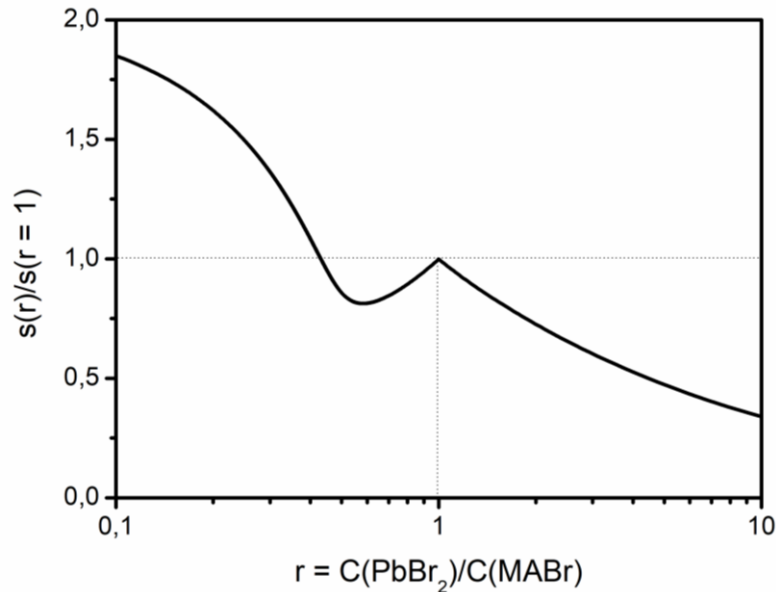


Figure 2-4. Rapport de la solubilité de MAPbBr_3 sur la solubilité dans une solution contenant les précurseurs en quantité stœchiométriques en fonction du rapport de la quantité de PbBr_2 sur la quantité de MABr .

Cette figure montre tout d'abord qu'un excès de PbBr_2 implique une diminution de la solubilité de MAPbBr_3 , conformément à l'effet d'ion commun et aux observations expérimentales. En effet, pour un excès de PbBr_2 , la proportion du complexe PbBr_3^- est quasiment constante (courbe verte, Figure 2-3). Sa très faible diminution ne permet pas de compenser l'effet d'ion commun (ici, diminution de la solubilité en $\frac{1}{\sqrt{r}}$ avec l'augmentation de l'excès de PbBr_2 dans l'équation 2-4). Cette figure montre ensuite une diminution de la solubilité pour un excès de MABr correspondant à $0,6 < r < 1$, principalement due à l'effet d'ion commun (ici, diminution de la solubilité en \sqrt{r} avec l'augmentation de l'excès dans l'équation 2-3). Enfin, cette figure montre une augmentation de la solubilité pour un excès de MABr correspondant à $r < 0,6$, jusqu'à, conformément aux observations expérimentales, dépasser la solubilité à stœchiométrie ($r = 1$) pour $r < 0,4$. En effet, la plus grande stabilité du complexe PbBr_4^{2-} engendre une diminution de la proportion du complexe PbBr_3^- (courbe verte, Figure 2-3) suffisamment grande pour surpasser l'effet d'ions commun. C'est-à-dire que la solubilité augmente plus rapidement en $\frac{1}{\sqrt{x(\text{PbBr}_3^-, r)}}$ qu'elle ne diminue en \sqrt{r} avec l'augmentation de l'excès dans l'équation 2-3.

1.3. Calcul de spéciation du Pb(+II) dans les mélanges H₂O/HBr

Les précurseurs utilisés pour la croissance de cristaux de MAPbBr₃ sont ici aussi MABr et PbBr₂. Nous avons donc calculé la proportion des différentes espèces chimiques contenant du Pb(+II) dans des solutions aqueuses d'acide bromhydrique (HBr) et des précurseurs MABr et PbBr₂.

Les constantes de complexation disponibles dans la littérature permettent de prendre en compte les complexes PbBr⁺, PbBr₂, PbBr₃⁻, PbBr₄²⁻, PbBr₅³⁻, et PbBr₆⁴⁻.^{9,10} De plus, ces données sont disponibles pour plusieurs valeurs de force ionique (qui est liée à la densité de charge en solution), et permettent donc de mieux prendre en compte l'effet de l'ensemble des espèces en solution sur les proportions de chacune. Ainsi, les espèces chimiques considérées en solution sont les suivantes : MA⁺, Pb²⁺, PbBr⁺, PbBr₂, PbBr₃⁻, PbBr₄²⁻, PbBr₅³⁻, PbBr₆⁴⁻, Br⁻, et H₃O⁺.

Les mêmes équations et hypothèses que dans la partie 1.1 ont été utilisées pour calculer les proportions de ces différentes espèces. De plus, HBr est considéré complètement dissocié ($pK_A = -0,9$)¹³ et en quantité suffisante pour être considérée comme la seule source de cations H₃O⁺ en solution (autoprotolyse de l'eau négligée). Ces deux dernières hypothèses sont utilisées pour le bilan de masse de H₃O⁺.

De par le plus grand nombre d'espèces prises en compte, les calculs de spéciation du Pb(+II) consistent ici à résoudre un système de dix équations à dix inconnues (les quantités de chaque espèce chimique en solution) et trois paramètres (les quantités de MABr, PbBr₂, et HBr initialement introduites en solution). Le détail de la résolution est présenté dans l'annexe 1.

La Figure 2-5 trace la proportion relative de chaque espèce du Pb(+II) en solution (relative à la quantité de PbBr₂ initialement introduite en solution) en fonction de la concentration en HBr de la solution aqueuse. Cette figure est tracée pour une solution contenant les précurseurs de MAPbBr₃ infiniment dilués ($C(\text{MABr}) = C(\text{PbBr}_2) = 0 \text{ mol/L}$) et pour différentes valeurs de force ionique (notée I).

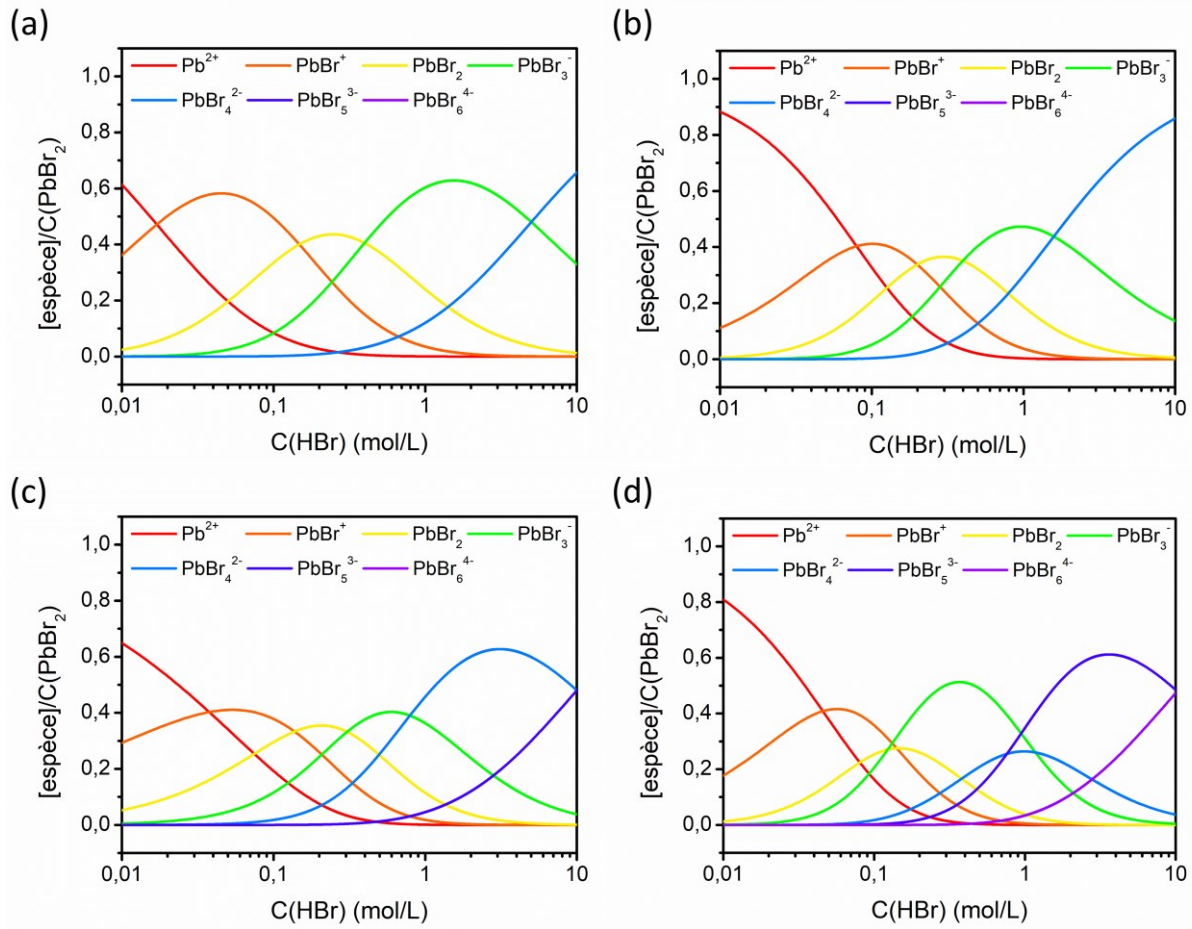


Figure 2-5. Proportions relatives des différentes espèces contenant Pb(+II) en solution en fonction de la concentration d'ions Br^- libres en solution. (a) $I = 0$ mol/L, (b) $I = 1$ mol/L, (c) $I = 2$ mol/L, (d) $I = 4$ mol/L. Les données ne sont pas disponibles pour effectuer des calculs de spéciation à force ionique plus élevée.

Nous verrons, dans la partie 3.3, que la solubilité de MAPbBr_3 est faible par rapport à la concentration en HBr. En conséquence, les proportions représentées sur cette figure ne sont que peu modifiées par la dissolution des précurseurs de MAPbBr_3 : elles sont en première approximation imposée par la concentration en HBr. Les solutions aqueuses de HBr déjà reportées dans la littérature pour la croissance de MAPbBr_3 ont une concentration de 8,8 mol/L en HBr.³ Ainsi, la Figure 2-5.d est la plus pertinente pour estimer les proportions des différents complexes du Pb(+II) en solution pour ces croissances.

1.4. Explication des observations expérimentales dans les mélanges HBr/H₂O

1.4.1. Solubilité dépendant de la concentration en HBr

On constate expérimentalement que la solubilité de MAPbBr₃ à température ambiante est 2,8 fois plus élevée pour une solution à 8,8 mol/L de HBr (48 % mas, azéotrope du mélange HBr/H₂O) que pour une solution à 3,5 mol/L (24 % mas) (voir Figure 2-15).

Or, l'effet d'ion commun sur le brome laissait présager le contraire. Toutefois, là encore, cela supposerait qu'il n'y ait en solution que les ions MA⁺, Pb²⁺, et Br⁻. Les calculs de spéciation montrent que ce n'est pas le cas, et que des espèces du type PbBr_n²⁻ⁿ sont aussi présentes, voire prépondérantes. La Figure 2-6 présente l'évolution de la proportion relative de PbBr₃⁻ et PbBr₆⁴⁻ en solution en fonction de la quantité de HBr en solution. Les calculs ont été effectués pour une solution aqueuse de HBr contenant les précurseurs de MAPbBr₃ infiniment dilués (C(MABr) = C(PbBr₂) = 0 mol/L) et pour une force ionique de 4 mol/L.

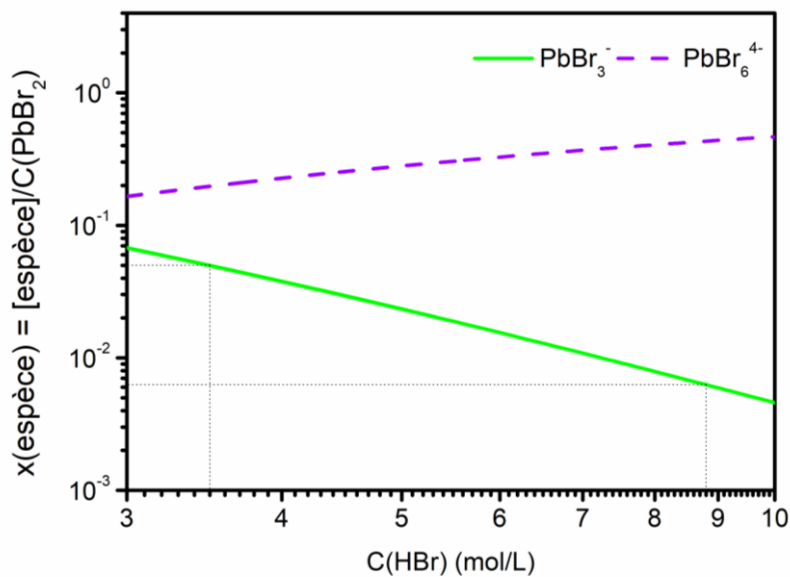


Figure 2-6. Proportions relatives de PbBr₃⁻ et PbBr₆⁴⁻ en solution en fonction de la concentration en acide bromhydrique pour I = 4 mol/L.

Sur cette figure, on voit que la proportion de PbBr₃⁻ diminue sensiblement entre les concentrations de HBr de 3,5 mol/L et de 8,8 mol/L. Cela est une conséquence de la formation de complexes PbBr_n²⁻ⁿ avec n > 3. Sur la base de l'équation 2-2, pour r = 1, et de cette figure, nous prévoyons une augmentation de la solubilité de MAPbBr₃ d'un facteur 2,8. Ces calculs de spéciation à partir des constantes de complexation de la référence 9 sont donc parfaitement conformes aux résultats expérimentaux (Figure 2-15, partie 3.3), ce qui valide ce modèle même pour des forces ioniques supérieures à 4 mol/L.

1.4.2. Dégradation de MAPbBr_3 dans les solutions $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$ faiblement concentrés

Lorsque de la poudre de MAPbBr_3 est mise en solution aqueuse de HBr dont la concentration inférieure est à 1,8 mol/L, il se produit une dégradation avec formation d'un solide blanc alors qu'il y a dissolution sans dégradation pour des solutions de concentrations supérieures ou égales à 3,5 mol/L en HBr. Quelques grains de ce solide blanc dans une solution aqueuse à 0,9 mol/L en HBr ont été récupérés par filtration puis séchés sur papier filtre pour identification par diffraction des rayons X sur poudre. Le solide a été broyé en poudre dans un mortier puis déposé sur un porte échantillon en silicium orienté, qui a permis l'acquisition de diffractogrammes avec un excellent rapport signal/bruit. Le diffractogramme correspondant (Figure 2-7) a été acquis par un diffractomètre D8 Endeavor pour la diffraction des raies $\text{K}\alpha$ du Cu (la raie $\text{K}\beta$ a été filtrée par absorption). Le temps d'acquisition était de 2,5 s par pas de $0,01^\circ$. Sauf mention contraire, les diffractogrammes présentés dans la suite ont été acquis dans les mêmes conditions.

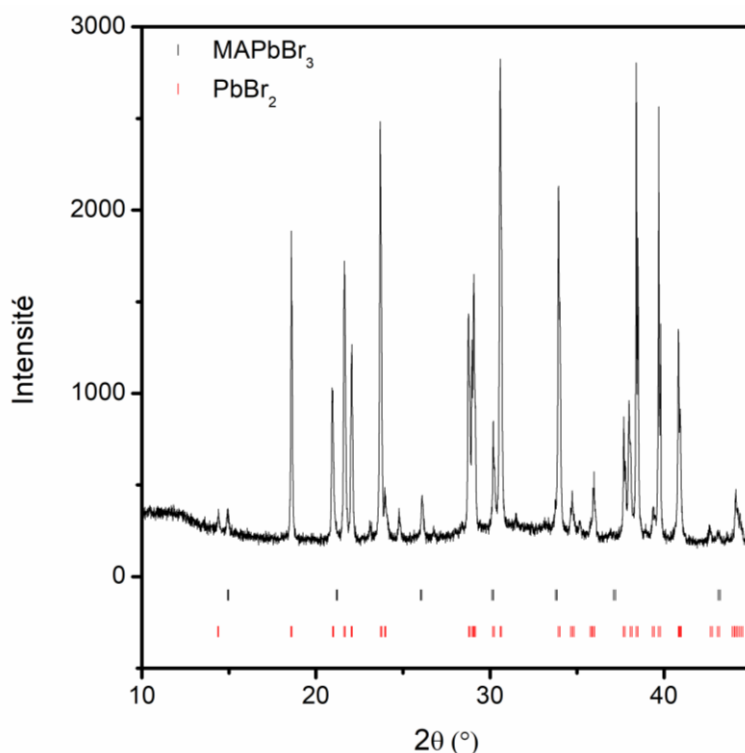


Figure 2-7. Diffractogramme du solide blanc obtenu après dégradation de poudre de MAPbBr_3 dans une solution aqueuse de HBr à 0,9 mol/L.

Cette figure montre que le solide blanc est majoritairement constitué de la phase orthorhombique de PbBr_2 et de la phase pérovskite de MAPbBr_3 . Une ou plusieurs autres phases cristallisées ont été détectées sans pouvoir être identifiées précisément. Etant donné que nos calculs de spéciation estiment la présence de PbBr_4^{2-} en proportion d'environ 30 % mol pour une solution aqueuse à 0,9 mol/L en HBr (Figure 2-5.b), il pourrait

s'agir de la phase de formule chimique MA_2PbBr_4 identifiée dans la référence 14.^c D'autre part, la dégradation de $MAPbBr_3$ avec formation de $PbBr_2$ est explicable par les calculs de spéciation du Pb(+II). La Figure 2-8 représente la proportion de l'espèce $PbBr_2$ présente sous forme dissoute en fonction de la concentration en HBr de la solution. Les calculs ont été effectués pour une solution aqueuse de HBr contenant les précurseurs de $MAPbBr_3$ infiniment dilués ($C(MABr) = C(PbBr_2) = 0$ mol/L) et pour une force ionique de 2 mol/L pour expliquer la dégradation de $MAPbBr_3$ dans une solution à 1,8 mol/L en HBr.

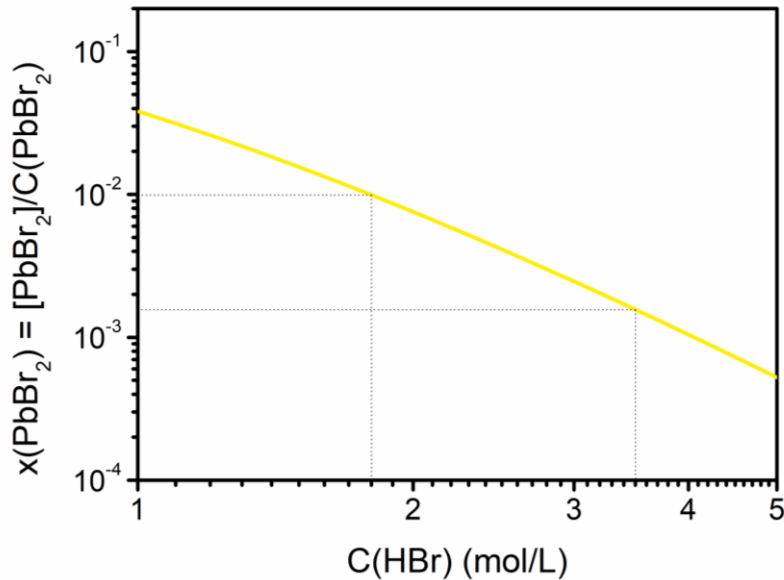


Figure 2-8. Proportion relative de $PbBr_2$ en solution en fonction de la concentration en acide bromhydrique pour $I = 2$ mol/L.

Cette figure montre que la proportion de $PbBr_2$ en solution augmente quand la concentration en HBr diminue. Or, la solubilité de $PbBr_2$ en solutions aqueuses est limitée. En exprimant la concentration de la solution en $MAPbBr_3$ en fonction du produit de solubilité de $PbBr_{2(s)}$, $K_s(PbBr_2) = [Pb^{2+}] \cdot [Br^-]^2$, et de la constante de formation du complexe $PbBr_2$, $\beta_2 = \frac{[PbBr_2]}{[Pb^{2+}] \cdot [Br^-]^2}$, on obtient :

$$C(MAPbBr_3) = \frac{K_s(PbBr_2) \cdot \beta_2}{x(PbBr_2)}$$

Ainsi, la quantité de $MAPbBr_3$ que l'on peut dissoudre, $C(MAPbBr_3)$, avant d'atteindre la limite de solubilité de $PbBr_2$ en solution est d'autant plus faible que la proportion de $PbBr_2$ est élevée, donc que la concentration en HBr est faible. Plus précisément, en utilisant la

^c Les paramètres de maille et le groupe d'espace de la phase de MA_2PbBr_4 n'ont pas été identifiés dans la référence 14. Nous ne pouvons donc pas indexer les pics correspondant à cette phase sur le diffractogramme de la Figure 2-8.

valeur du produit de solubilité de PbBr_2 , $K_s(\text{PbBr}_2) = 10^{-5,68,15}$ dans le cas de la solution aqueuse de HBr à 1,8 mol/L mentionnée plus haut, on ne pourrait pas dissoudre plus de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L de MAPbBr_3 avant cristallisation de PbBr_2 . Par contre, pour une solution à 3,5 mol/L en HBr cette quantité maximale serait de 0,2 mol/L, quantité supérieure à la solubilité de MAPbBr_3 dans ce même solvant (0,05 g/mL \approx 0,1 mol/L, cf. Figure 2-15). On arrive donc à saturer en MAPbBr_3 une solution de HBr à 3,5 mol/L avant la cristallisation de PbBr_2 mais pas une solution de HBr à 1,8 mol/L.

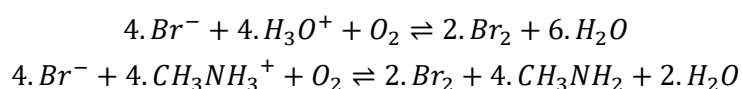
Les calculs de spéciation du Pb(+II) indiquent qu'il ne serait pas simplement dissocié (Pb^{2+}) et solvaté en solution, mais que plusieurs complexes sont mis en jeu. Ces calculs étant cohérents avec de nombreuses observations expérimentales, ils permettent de mieux appréhender les espèces du Pb(+II) existant en solution et les conditions qui influencent leur présence. La formation de ces différentes espèces est directement impactée par les choix qui sont fait dans la préparation de la solution : nature du solvant, température d'équilibre (concentration en MAPbBr_3 à dissoudre), rapport des précurseurs. Or, les proportions de ces espèces présentes en solution influent sur la solubilité et sont susceptibles d'avoir un effet majeur sur les mécanismes de germination et de croissance. Ainsi, afin d'éliminer au maximum cette source de variabilité dans les conditions de croissance, nous avons fixé la proportion et la concentration des précurseurs initiaux. Dans le DMF, nous avons choisi de fixer le rapport des précurseurs à 1 pour que la composition de la solution ne change pas au cours de la cristallisation. Dans les solutions aqueuses de HBr, nous avons choisi des concentrations d'au minimum 3,5 mol/L pour éviter la cristallisation de PbBr_2 .

2. Stabilité chimique et thermique du système solution/cristal

Dans cette partie, la stabilité chimique et thermique des précurseurs, des solvants, et des cristaux sont discutées afin de déterminer comment les stocker.

2.1. Oxydation du Br(-I)

Le dioxygène est plus oxydant que le dibrome ($E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} > E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$ à 25°C , 1 atm, $\text{pH} = 0$)¹⁶. Le brome à l'état d'oxydation -1 (Br(-I)) peut donc être oxydé par le dioxygène de l'air en dibrome. Des bilans des réactions d'oxydoréductions possibles dans l'eau et le DMF sont :



Les solutions aqueuses de HBr utilisées dans la littérature pour la croissance de monocristaux de MAPbBr₃ en plusieurs jours ont une concentration élevée (8,8 mol/L) en HBr,³ et la concentration des solutions en MAPbBr₃ est relativement faible (< 0,4 mol/L). Ainsi, la concentration en Br(-I) en solution est principalement due à HBr. Pour vérifier que le Br(-I) est oxydé par le dioxygène en solution aqueuse, nous avons donc préparé deux solutions aqueuses de HBr à 8,8 mol/L, la première solution étant pure, et la deuxième contenant le réducteur fort H₃PO₂ ($E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V} > E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2) = -050 \text{ V}$ à 25°C , 1 atm, $\text{pH} = 0$)¹⁶. Nous nous attendions à l'oxydation du plus fort réducteur en solution, c'est-à-dire de Br(-I) dans la première et de H₃PO₂ dans la deuxième. Ces solutions ont été chauffées à 70°C sous agitation. Après 24 h, la solution ne contenant que de l'acide bromhydrique a pris une teinte jaune-orangée, alors que celle contenant le réducteur H₃PO₂ est restée incolore (Figure 2-9).

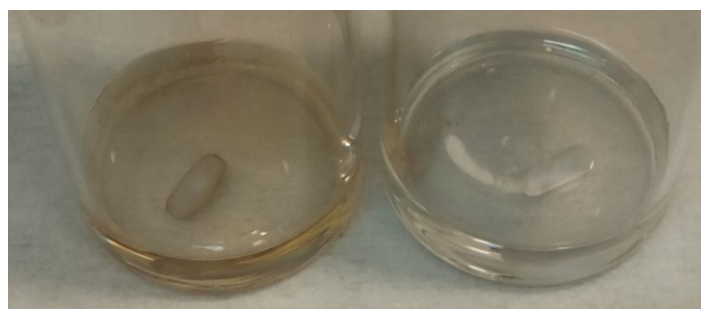


Figure 2-9. Expériences d'oxydation du Br(-I) par le dioxygène de l'air dans une solution aqueuse de HBr à 8,8 mol/L sans (à gauche) et avec quelques gouttes de H₃PO₂ (à droite) après 24 h.

La coloration jaune-orangée de la première solution est associée à un pic d'absorption à la longueur d'onde de 420 nm, qui est caractéristique du dibrome.¹⁷ Le Br(-I) a donc été oxydé dans la première solution. De plus, une espèce absorbant intensément dans l'ultraviolet à la longueur d'onde de 310 nm est également présente dans la première solution, et pas

dans la deuxième. Il pourrait s'agir de l'espèce formée en solutions aqueuse de BrO_3^- et qui absorbe à la longueur d'onde de 320 nm de la référence 17. Cette espèce avait été identifiée comme des ions BrO^- , donc d'une autre espèce résultant de l'oxydation du $\text{Br}(-\text{I})$. Ainsi, la cinétique d'oxydation du $\text{Br}(-\text{I})$ dans des solutions à 8,8 mol/L en HBr est rapide et a des effets visibles après quelques heures.

Dans le DMF, les solutions utilisées pour la croissance de monocristaux de MAPbBr_3 sont concentrées à 1 mol/L en MABr et en PbBr_2 . Nous avons voulu préparer une solution de DMF la plus susceptible de mettre en évidence l'oxydation du $\text{Br}(-\text{I})$. Or, la présence du plomb rend cette mise en évidence plus difficile. D'une part, les ions libres Br^- sont *a priori* plus facilement oxydés par le dioxygène que lorsqu'ils sont fortement liés dans un complexe Pb-Br. D'autre part, nos calculs de spéciation nous permettent d'estimer qu'il n'y a qu'environ 0,2 mol/L d'ions Br^- en solution dans une solution à 1 mol/L de MAPbBr_3 , contre 1 mol/L d'ions Br^- dans une solution à 1 mol/L du seul précurseur MABr. Nous avons donc mené une expérience équivalente à celle faite en solution aqueuse de HBr à partir de solutions à 1 mol/L du seul précurseur MABr dans le DMF. Aucune coloration ou absorption dans l'ultraviolet attribuable au solvant seul n'a été observée après plusieurs jours à 70°C sous agitation. Cela suggère que l'oxydation du $\text{Br}(-\text{I})$ est suffisamment lente pour ne pas avoir d'influence majeure sur des croissances qui ne durent que quelques heures dans le DMF, contrairement aux solutions aqueuses de HBr à 8,8 mol/L.

2.2. Stabilité des solvants DMF et $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$

Tout d'abord, les précurseurs MABr et PbBr_2 , ainsi que le DMF sont hygroscopiques.^{5,18,19} Nous avons vu dans la partie 1.1 que la proportion des espèces en solution est dépendante de la concentration des précurseurs et de leurs proportions. En conséquence, nous avons pris la précaution de stocker et peser les précurseurs MABr et PbBr_2 en boîte à gants pour garantir un rapport et une quantité de précurseurs constants d'une croissance à l'autre. Concernant le DMF, une étude cinétique montre qu'il capte l'eau de son environnement jusqu'à atteindre des concentrations de l'ordre de 100 ppm en une heure dans une atmosphère d'humidité relative de 40 à 70 %, ¹⁹ soit des concentrations dix fois supérieures à celle du solvant anhydre commercial de départ. Il était donc important de vérifier que la quantité d'eau dans le DMF n'augmentait pas au point de ne plus être négligeable au cours d'une croissance cristalline de MAPbBr_3 , qui dure généralement moins de 24 h. En effet, l'eau a au minimum pour effet de changer la solubilité de MAPbBr_3 , voire la nature et les proportions des espèces en solution. Nous avons estimé par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène ^1H (RMN ^1H) la quantité d'eau dans du DMF stocké plus d'un an à température et atmosphère ambiantes.

Pour ce faire, nous avons utilisé comme solvant d'analyse du diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d₆) contenant moins de 0,01 % mol de proton. Il contenait également 0,03 % vol de tétraméthylsilane (TMS) pour permettre de fixer l'échelle des déplacements chimiques à 0 ppm. Nous avons préparé un échantillon contenant le solvant d'analyse seul, et un autre contenant 30 µL de DMF dans 600 µL de solvant d'analyse. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 3 fonctionnant à 400 MHz. Les mesures ont été effectuées à 40°C afin de diminuer la viscosité du solvant (point de fusion à 20,2°C) et à atmosphère ambiante. Or, puisque le solvant est très hygroscopique, la quantité d'eau dans le DMF ne pouvait pas être estimée sans connaître celle dans le solvant d'analyse. Nous avons réalisé un premier spectre pour le solvant d'analyse seul. Nous avons utilisé la quantité résiduelle de DMSO-d₅ dans le solvant d'analyse pour estimer sa teneur relative en eau (rapport de l'aire des pics caractéristiques du DMSO-d₅ et de l'eau). Nous avons ainsi pu estimer que la fraction molaire d'eau dans du DMF stocké plus d'un an à température ambiante ne dépasse pas l'ordre de grandeur du pourcent. Nous avons également vérifié que cette quantité d'eau restait inférieure à 2 % mol pour des solutions de MABr et PbBr₂ à 1 mol/L préparées dans ce même DMF et chauffées à 70°C pendant plus d'une semaine. Ainsi, les solutions de DMF à atmosphère ambiante s'enrichissent certes peu à peu en eau, mais cette proportion a une évolution négligeable pour une croissance de quelques heures dans le DMF.

Il est ensuite important de noter que le DMF peut se décomposer en présence d'eau en diméthylamine et acide formique. Il peut aussi se décomposer thermiquement en diméthylamine, monoxyde de carbone, et dihydrogène, et se dégrader en présence de lumière entre autres en dihydrogène et cyanure d'hydrogène.²⁰ Ainsi, lors de la même série de mesure que celle nous ayant permis d'estimer la quantité d'eau dans le DMF, nous avons recherché des traces d'acide formique, de diméthylamine, et de cyanure d'hydrogène par RMN ¹H. La RMN ¹H peut permettre de détecter des quantités d'impuretés de 0,1 % mol et moins. Pour atteindre une telle sensibilité, il faut toutefois choisir un temps de relaxation permettant au spin de chaque noyau d'hydrogène ¹H de chacune des molécules d'impureté de se relaxer. Nous avons réalisé une série de 16 scans de 0 à 11 ppm (en déplacement chimique) pour chaque échantillon, avec, pour chacun des scans, un temps d'acquisition de 3,5 s et un temps de relaxation D1 de 5 s. Les temps de relaxation T1 des protons des molécules organiques étant en général compris entre 0,5 s et 3,5 s, ces paramètres d'acquisition devraient permettre de quantifier chaque impureté.²¹ Toutefois, il est possible que, pour ces impuretés en particulier, le temps de relaxation T1 des protons soit plus long. Nous ne pouvons donc pas écarter la possibilité que les résultats de nos analyses sous-estiment la proportion d'une éventuelle impureté détectée par rapport au DMF. Par prudence, nous avons considéré être capable de ne détecter que des impuretés en quantité comparable au plus faible signal détecté. Ainsi, puisque nous détectons les pics liés au couplage entre spins nucléaires du proton (¹H) et du ¹³C des molécules de DMF, et que l'abondance isotopique relative du ¹³C est d'environ 1 % mol,¹⁶ nous avons estimé

pouvoir détecter des impuretés en fraction molaire d'au moins 1 %. Les mesures de RMN ^1H effectuées pour du DMF stocké plus d'un an à température ambiante et pour ce même DMF chauffé à 70°C pendant 24 h n'ont mis en évidence aucun pic caractéristique d'un des produits de dégradation du DMF. Ainsi, leur fraction en solution est inférieure au pourcent molaire.

D'autre part, concernant les solutions aqueuses de HBr, outre leur instabilité en présence de dioxygène (cf. partie précédente), elles présentent un azéotrope à environ 8,8 mol/L de HBr.²² La composition de la phase liquide d'un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$ à moins de 8,8 mol/L verra donc sa proportion d'HBr augmenter vers cet azéotrope en cas d'évaporation.

2.3. Stabilité des cristaux de MAPbBr_3

La surface des monocristaux de MAPbBr_3 peut être modifiée en atmosphère ambiante, par adsorption d'eau ou de dioxygène voire formation de complexes $\text{Pb}(\text{OH})_2$.^{23,24} La partie organique peut également être oxydée ou se sublimer. Cette dégradation de surface pourrait se propager en profondeur dans le cristal. En cas de modification en volume de la composition des cristaux stockés en atmosphère ambiante, les cristaux pourraient avoir des propriétés électroniques liées à leurs conditions de stockage. Outre les sérieuses contraintes que cela engendrerait sur l'utilisation de ce composé (atmosphère inerte, encapsulation, ...), cela pourrait fortement perturber notre étude de l'impact de la teneur en défauts cristallins sur les propriétés électroniques. Il était donc important de vérifier qu'un monocristal de MAPbBr_3 peut être stocké en atmosphère ambiante sans dégradation en volume. Pour cela, un diffractogramme de poudre a été réalisé sur un cristal stocké trois ans en atmosphère ambiante et sans précautions particulières. La Figure 2-10 montre le diffractogramme obtenu.

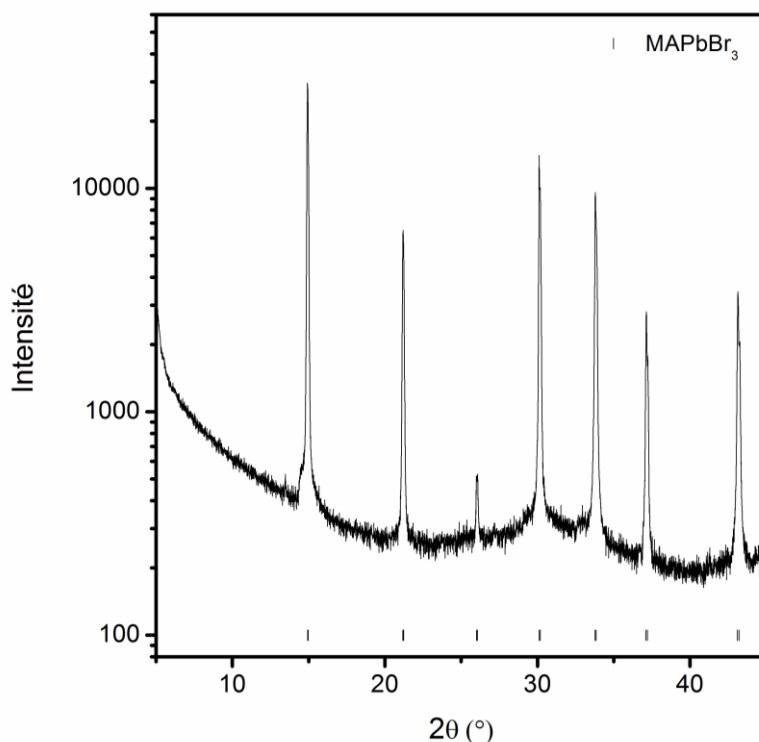


Figure 2-10. Diffractogramme d'un morceau de monocristal de MAPbBr₃ stocké 3 ans à température et atmosphère ambiantes.

Ce diffractogramme est présenté en échelle logarithmique pour faciliter le repérage de pic de diffraction de faible intensité associés à d'éventuelles phases minoritaires. Tous les pics de ce diffractogramme peuvent être indexés par la phase cubique de MAPbBr₃ avec des paramètres de mailles proches de ceux de la littérature ($a = 5,93 \text{ \AA}$).¹ Notons que les pics à 13,5° et 27,1°, qui sortent à peine du bruit de fond, correspondent à la diffraction par les plans {100} et {200} de MAPbBr₃ d'un résidu de la raie K β du Cu restant après filtration. Ainsi, ce diffractogramme confirme la grande stabilité des monocristaux millimétriques de la phase pérovskite à base de brome sous atmosphère ambiante.

Nous voulions ensuite confirmer que MAPbBr₃ ne se dégrade pas thermiquement en dessous de 300°C et préciser son mode de dégradation au-delà.²⁵ Pour cela, dans un premier temps, une analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) a été effectuée sur un morceau de cristal préalablement réduit en poudre micronique. L'ATD/TG a été effectuée par Mathieu Salaun de l'Institut Néel du CNRS avec un appareil SETARAM TAG 16, couplé à un spectromètre de masse HIDEN analytical (QGAHAL201-RC) afin d'identifier les espèces chimiques vaporisées. L'atmosphère utilisée pendant l'expérience était composée de 80 % vol d'argon et de 20 % vol de dioxygène à pression atmosphérique, pour simuler une chauffe de MAPbBr₃ à l'air sec. La température a été augmentée de 5°C/min. La Figure 2-11.a montre la perte de masse relative et l'échange de chaleur relatif en fonction de la température.

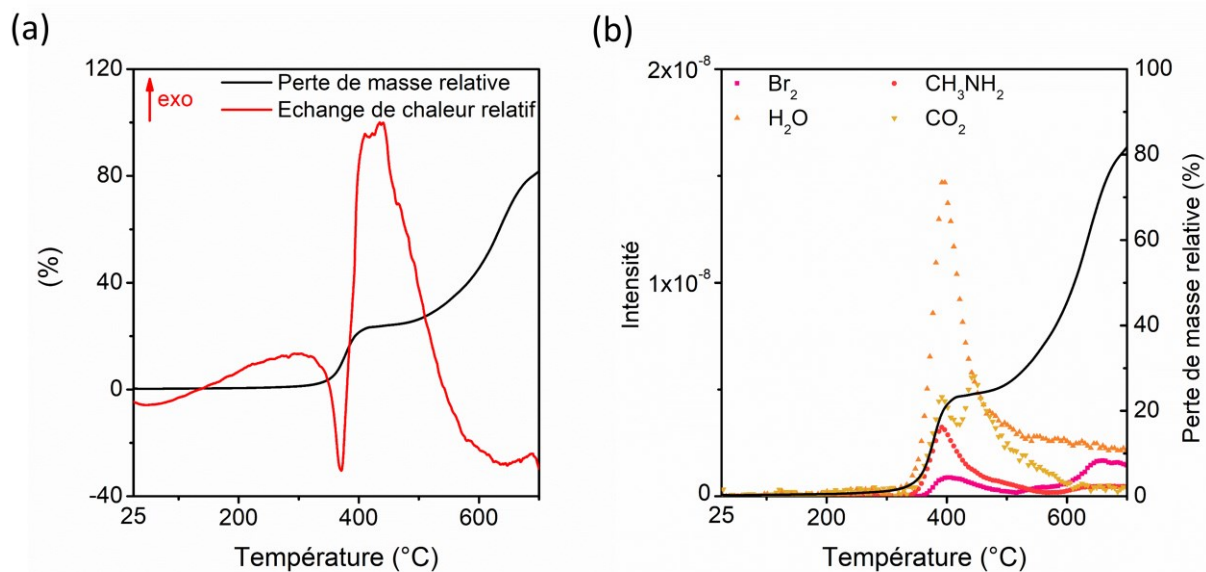


Figure 2-11. (a) Perte de masse relative et échange de chaleur relatif en fonction de la température. (b) Perte de masse relative (échelle de droite) et espèces détectées par spectrométrie de masse (échelle de gauche) en fonction de la température. Le fait que le signal de l'eau ne revienne pas à sa valeur initiale est un artefact de l'appareil.

La Figure 2-11.a montre que l'échantillon de pérovskite perd moins de 1,5 % de sa masse avant d'atteindre 300°C. Cela montre que, au premier ordre, ce matériau est stable dans les gammes de température atteignable dans les solvants (jusqu'à 153°C pour le DMF)¹⁶ et d'utilisation des détecteurs de rayons X (< 80°C). Cette figure montre ensuite une première perte de masse importante de 24 % environ à 375°C et liée à une réaction endothermique. Cette perte de masse correspondant presque exactement à la fraction de MABr dans MAPbBr₃ (23,4%), on peut penser à la perte/dégradation de la partie organique. Ceci a été précisé par l'analyse des spectres de masse associés. La Figure 2-11.b montre que les rapports masse molaire sur charge (m/z) détectés au moment de cette première perte de masse à 375°C correspondent à des produits de dégradation de MABr (CH₃NH₂, Br₂, CO₂, H₂O). On remarque de plus que le rapport 3:1 de l'eau par rapport au dioxyde de carbone correspond à l'oxydation complète de la molécule organique. Ainsi, MAPbBr₃ se décompose par une perte quasi totale de sa partie organique autour de 375°C.

Toutefois, les échanges de chaleur et la perte de masse à plus basse température (Figure 2-11.b), bien que très réduits, pourraient déjà indiquer une dégradation lente du matériau par rapport à la rampe de température utilisée ici (5°C/min). Nous avons donc, dans un second temps, vérifié la stabilité du MAPbBr₃ à atmosphère ambiante sur une longue période par diffraction des rayons X sur poudre lorsqu'il est chauffé plusieurs heures à 120°C (Figure 2-12). Pour pouvoir acquérir les diffractogrammes en température, un diffractomètre PANalytical X'Pert équipé d'un porte-échantillon chauffant a été utilisé. Les diffractogrammes ont été enregistrés par Stéphanie Pouget du CEA Grenoble pour la

diffraction des raies $K\alpha$ du Cu et pour un temps d'acquisition de 0,5 s par pas de $0,01^\circ$ de 13° à 50° .

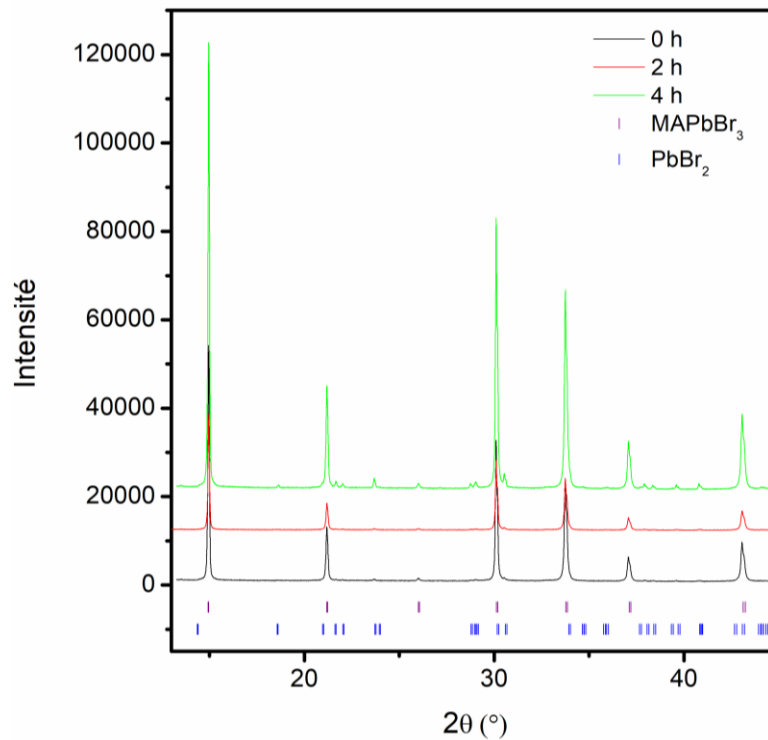


Figure 2-12. Diffractogramme de poudre d'un même morceau de MAPbBr₃ broyé en poudre après différentes durées de chauffe à 120°C.

Cette figure montre que la phase pérovskite de MAPbBr₃ est lentement dégradée en phase orthorhombique de PbBr₂ lorsqu'elle est chauffée plusieurs heures à 120°C. En accord avec l'étude thermogravimétrique, nous proposons que cela soit dû à une lente dégradation et élimination de la partie organique de MAPbBr₃.

L'étude de la stabilité chimique et thermique des précurseurs a tout d'abord permis d'identifier les risques liés à l'environnement comme l'oxydation des précurseurs par le dioxygène, et l'absorption de l'humidité de l'air. Or, nous avons vu dans la partie précédente que les proportions des précurseurs étaient un paramètre clé ne serait-ce que pour la solubilité de MAPbBr_3 , sinon pour tout le déroulement d'une croissance cristalline. Stocker et peser les précurseurs en boîte à gants nous a permis de maintenir constant les proportions de précurseurs d'une croissance à l'autre et d'éviter la dégradation des produits de départ.

Nous avons ensuite vérifié que les solvants pouvaient être stockés en conditions ambiantes sans changement significatif de leur composition. Par mesure de précaution, ils ont tout de même été stockés à l'abri de la lumière, et les bouteilles de DMF étaient protégées par un *septum* afin de réduire l'absorption de traces d'eau.

Enfin, nous avons vérifié la stabilité de MAPbBr_3 en atmosphère ambiante et testé sa stabilité chimique à 120°C . Etant donné la lente dégradation du matériau à cette température, les courbes de solubilité et les croissances ont été effectuées à moins de 100°C .

3. Solubilité de MAPbBr_3

De façon assez surprenante, la littérature fait état de peu de données concernant la solubilité de MAPbBr_3 dans le DMF et les solutions aqueuses de HBr. De plus, les protocoles de la littérature utilisés pour tracer les courbes de solubilité et disponibles au début de ce doctorat, en particulier pour le DMF, pouvaient laisser supposer que la solubilité était sous-estimée. Etant donné qu'une courbe de solubilité est une donnée essentielle pour le contrôle de la cristallogenèse, nous avons décidé de déterminer le plus précisément possible l'évolution de la solubilité de MAPbBr_3 en fonction de la température dans le DMF et en solution aqueuse de HBr à 3,5 et 8,8 mol/L. A notre connaissance, aucune courbe de solubilité dans les solutions aqueuses à 3,5 mol/L en HBr n'est disponible dans la littérature.

3.1. Protocole pour la détermination des courbes de solubilité

Les courbes de solubilité ont été établies par ajouts successifs de MAPbBr_3 dans le solvant. Ces ajouts ont été fait sous forme de MAPbBr_3 plutôt que des précurseurs car cela permet d'assurer que l'on reste toujours à la stœchiométrie. Des cristaux millimétriques de MAPbBr_3 ont été élaborés par chauffage à 85°C d'une solution de précurseurs MABr (99 % mol) et PbBr_2 (99,999 % mas) dans le DMF. Nous avons utilisé 1 mL de DMF pur à plus de 99,8 % vol pour la courbe de solubilité dans le DMF, et 10 mL de mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$ (incolores) pur à plus de 99,9 % mas pour les courbes de solubilité dans les solutions aqueuses.

La détermination de la courbe de solubilité a été initiée dans la gamme de température correspondant à la plus faible solubilité : pour les solutions aqueuses de HBr (solubilité directe), nous avons commencé à 20°C et terminé à 80°C, tandis que pour le DMF (solubilité rétrograde), nous avons débuté à 100°C et fini à 20°C. Pour chaque température, des quantités successives de pérovskite broyée ont été ajoutées dans les solutions agitées à 500 tr/min jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique entre phase cristallisée et phase liquide soit atteint. Le broyage de la pérovskite en fine poudre permet d'augmenter l'interface cristal/solution, et donc d'atteindre plus rapidement cet équilibre. Nous avons considéré qu'il était atteint lorsque ni dissolution ni cristallisation n'était observée au moins une heure après le dernier ajout. Après un temps d'attente plus long (d'une nuit) pour quelques points, aucun changement de solubilité n'a été observé. Nous avons défini la limite de solubilité pour chaque température comme la moyenne entre la quantité totale de pérovskite entièrement dissoute et la quantité totale conduisant à un excès. Les barres d'erreur pour la limite de solubilité à chaque température correspondent ainsi au dernier ajout de pérovskite avant l'excès et au premier ajout après l'excès.

3.2. Solubilité de MAPbBr₃ dans le DMF

La Figure 2-13 trace la limite de solubilité de MAPbBr₃ dans le DMF en fonction de la température.

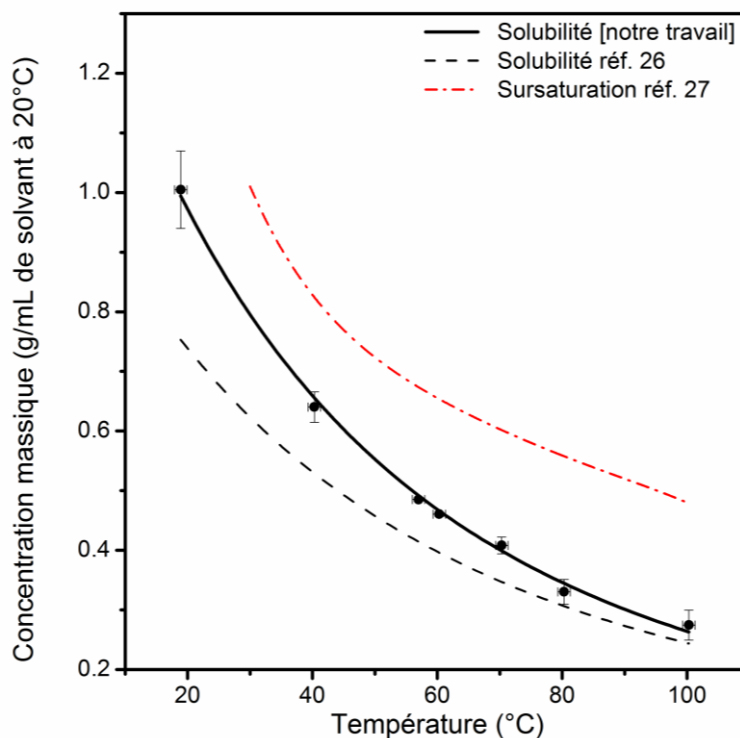


Figure 2-13. Courbes de solubilité et de sursaturation de MAPbBr₃ dans le DMF.^{26,27}

Cette figure confirme que la solubilité de MAPbBr₃ dans le DMF est inverse (ou rétrograde), c'est-à-dire que la solubilité diminue lorsque la température augmente. Elle montre également que les valeurs de solubilité sont significativement plus élevées que celles déterminées dans certains travaux antérieurs,^{26,28} en particulier à « basse température » (20-60°C), où la solubilité évolue fortement avec la température. Nous expliquons cet écart par le temps d'attente plus long que nous avons utilisé pour être sûr d'avoir atteint l'équilibre (> 1 h) par rapport à la référence 26 (30 min) ou la référence 28 (durée non spécifiée). Il est important de noter que la température d'équilibre des solutions à 1 mol/L de MAPbBr₃ (0,479 g/mL, Figure 2-13), utilisées pour toutes nos croissances cristallines effectuées dans ce solvant, a toujours en accord avec notre courbe de solubilité.

La solubilité de MAPbBr₃ dans le DMF peut être correctement modélisée (coefficient de corrélation, $R_{\text{adj}}^2 = 0,997$) par une équation de type Van't Hoff : $s(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right)$, avec T la température en kelvin, le terme $A = 2,23 \cdot 10^{-3}$ g/mL de solvant étant lié à l'entropie de dissolution et $B = 1780$ K à l'enthalpie de dissolution. Pour mieux comprendre les implications de cette forme de la courbe de solubilité, il nous faut revenir à l'expression de la solubilité de MAPbBr₃ dans le DMF de l'équation 2-2 :

$$s(T) = \left(\frac{K_s^\circ(T) \cdot \beta_3(T)}{x(\text{PbBr}_3^-)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2-5$$

Une constante de réaction peut être exprimée par une équation de type Van't Hoff,¹² d'où :

$$s(T) = A' \cdot \left(\frac{1}{x(\text{PbBr}_3^-)} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{B'}{T}\right)$$

L'expression de $x(\text{PbBr}_3^-)$, donnée à l'équation A1-13 de l'annexe 1, fait intervenir les différentes constantes de complexation des espèces PbBr_n^{2-n} . L'expression de la solubilité ne conservera une forme rigoureusement exponentielle que si $x(\text{PbBr}_3^-)$ peut également être mise sous la forme d'une équation de type Van't Hoff. Or, ceci impliquerait qu'il n'y ait qu'une seule et même espèce du Pb(+II) majoritaire en solution sur la plage de température considérée (20°-100°C). Dans ce cas, en posant $x(\text{PbBr}_3^-) = A'' \cdot \exp\left(\frac{B''}{T}\right)$, on obtient : $A = \frac{A'}{\sqrt{A''}}$ et $B = B' - \frac{B''}{2}$. Dans le cas où il y aurait plusieurs espèces majoritaires sur la plage de température considérée, l'expression de la solubilité pourrait néanmoins conserver une forme similaire à condition que la dépendance en température de $x(\text{PbBr}_3^-)$ soit négligeable devant celle du produit de constantes de réaction $K_s^\circ \cdot \beta_3$. Le terme pré-exponentiel pourrait ainsi être considéré comme indépendant de la température. On aurait alors $A = A' \cdot \left(\frac{1}{x(\text{PbBr}_3^-)} \right)^{\frac{1}{2}}$ et $B = B'$.

Le même raisonnement peut être mené avec les autres complexes du Pb(+II) en solution, puisque l'on peut exprimer le produit de solubilité de MAPbBr₃ en fonction de n'importe quelle espèce en équilibre avec les ions Pb²⁺. On peut donc supposer que la proportion des complexes dans une solution saturée en MAPbBr₃ dans le DMF ne varie pas significativement entre 20°C et 100°C. De plus, la courbe verte de la Figure 2-2 montre qu'à température fixe (20°C) la proportion des différents complexes varie de moins de 10 % quand la concentration change de 0,6 mol/L à 1 mol/L. En conséquence, cela tend à montrer qu'il n'y a pas de changement majeur dans les proportions des espèces en solution pour des croissances réalisées à température et concentration variables entre les températures d'équilibre de 55°C et 85°C, correspondant à des concentrations en solution entre 1 mol/L et 0,6 mol/L.

Il restait à vérifier expérimentalement que seule la phase pérovskite de MAPbBr₃ cristallisait sur toute cette plage de température. Nous avons pour cela caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre des cristaux que nous avons fait cristalliser dans différentes plages de température entre 20°C et 100°C (Figure 2-14).

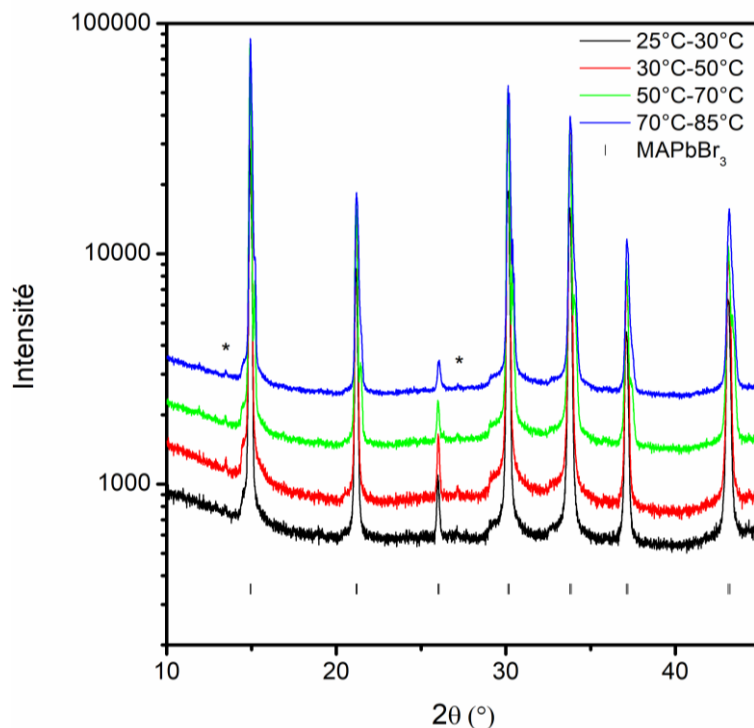


Figure 2-14. Diffractogrammes de différents cristaux obtenus après germination puis croissance dans le DMF pour les plages de températures indiquées en légende. Les astérisques indiquent la diffraction de la raie $K\beta$ du Cu par les plans de type $\{h00\}$ de MAPbBr_3 .

Les diffractogrammes obtenus montrent que les cristaux sont tous de la structure pérovskite et qu'aucune autre phase cristalline n'y est détectée. Ainsi, la croissance de cristaux de la pérovskite de formule chimique MAPbBr_3 est envisageable entre 25 et 85°C.

Toutefois, la Figure 2-13 montre que, même à 100°C, la solubilité et la pente de solubilité restent élevées. Ainsi, même un léger changement de température pourra avoir un fort impact sur la croissance des cristaux. Dans ces conditions favorables aux instabilités, la température doit être contrôlée avec la plus grande précision possible afin de pouvoir contrôler finement la cinétique de croissance. Une alternative serait de trouver un autre solvant afin de diminuer la solubilité et la pente de solubilité de manière à rendre le procédé plus tolérant aux variations de température.

3.3. Solubilité de MAPbBr_3 en solutions aqueuse de HBr

Comme indiqué précédemment, MAPbBr_3 se dégrade rapidement dans les solutions aqueuses de HBr de concentrations inférieures à 1,8 mol/L pour donner un précipité blanc contenant en partie du PbBr_2 . C'est pourquoi nous n'avons étudié la solubilité de MAPbBr_3 que dans les mélanges à 3,5 mol/L (24 % mas) et 8,8 mol/L (48 % mas, azéotrope du mélange HBr/ H_2O)²².

La Figure 2-15 trace la solubilité de MAPbBr_3 dans des solutions aqueuses de HBr à 3,5 mol/L et 8,8 mol/L en fonction de la température.

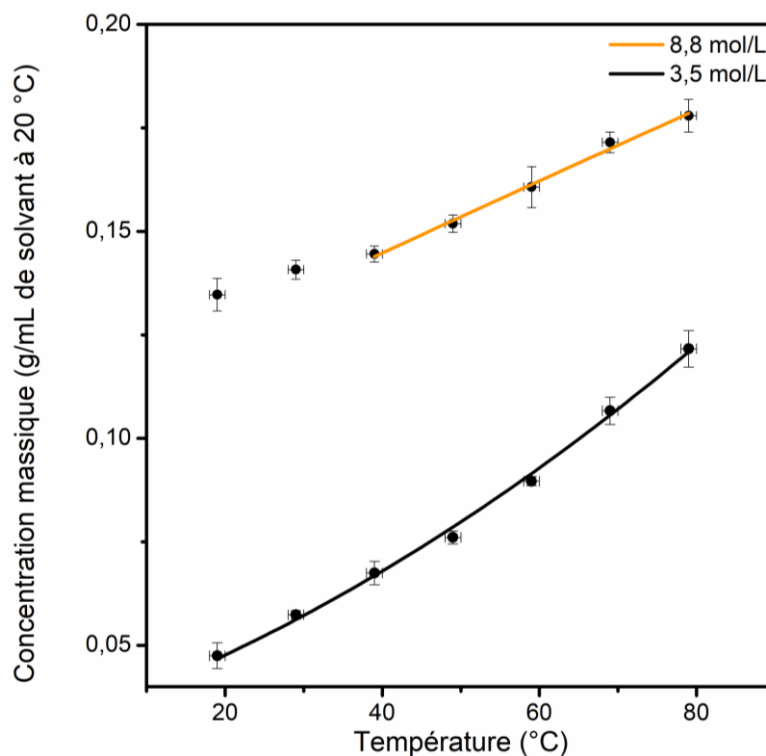


Figure 2-15. Courbes de solubilité de MAPbBr₃ dans des solutions aqueuses de HBr à 8,8 mol/L (courbe orange, en haut) et 3,5 mol/L (en noir au bas).

Cette figure confirme la solubilité directe de MAPbBr₃ dans les solutions aqueuses de HBr à 3,5 mol/L et 8,8 mol/L, c'est-à-dire que la solubilité augmente avec la température. La solubilité et la pente de solubilité sont cinq fois inférieures à celles du DMF pour la solution aqueuse à 3,5 mol/L en HBr, et respectivement trois et cinq fois inférieures pour la solution à 8,8 mol/L. Cela permet d'envisager des croissances à plus basses concentrations en MAPbBr₃ et avec un effet moins fort des fluctuations de température sur les conditions de croissance, qui pourront ainsi être mieux contrôlées.

Si on considère d'abord la solution aqueuse à 8,8 mol/L en HBr, on peut remarquer que la courbe de solubilité ne peut pas être modélisée sur toute la plage de température par une équation de la forme : $s(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right)$, avec T la température en kelvin. Sur la partie haute température (> 40°C), on a $A = 0,959$ g/mL de solvant et $B = -591$ K. La rupture de pente à 40°C suggère un changement des proportions des espèces dissoutes dans la phase liquide ou un changement de la phase solide stable. On peut en particulier s'attendre à un changement des proportions des espèces du Pb(+II) dissoutes. Il est également important de remarquer que la rupture de pente de la courbe de solubilité coïncide avec une coloration de plus en plus jaune-orangée au fur et à mesure que la température de la solution est augmentée au-dessus de 40°C. L'étude de la stabilité du Br(-I) (partie 2.1), nous permet de supposer que ces changements correspondent à un changement des espèces en solution lié à la formation de dibrome dissous. Afin de déterminer s'il ne s'agit pas également d'un changement de la phase cristalline stable, nous avons caractérisé par

diffraction des rayons X sur poudre des cristaux élaborés dans différentes plages de température entre 20 et 90°C (Figure 2-16).

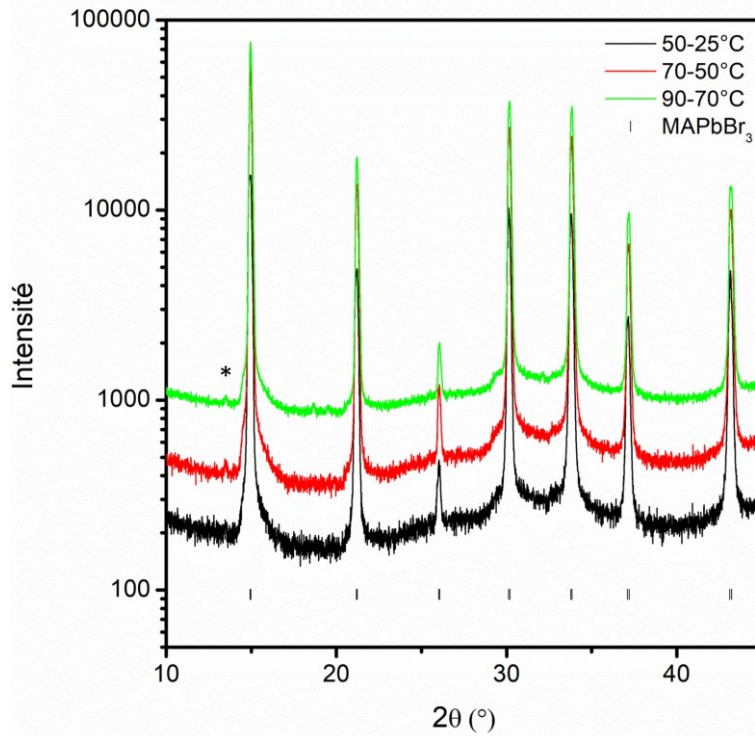


Figure 2-16. Diffractogrammes de différents cristaux obtenus après germination puis croissance dans une solution aqueuse de HBr à 8,8 mol/L pour les plages de températures indiquées en légende. L'astérisque indique la diffraction de la raie $K\beta$ du Cu par les plans $\{100\}$ de MAPbBr_3 .

Les diffractogrammes obtenus montrent que les cristaux ont la structure pérovskite et qu'aucune autre phase cristalline n'y est détectée. Le changement d'espèce en solution n'est donc pas accompagné d'un changement de la phase cristalline stable. Néanmoins, il apparaît que l'instabilité du système chimique mis en évidence par la rupture de pente à 40°C de la courbe de solubilité dans l'acide bromhydrique à 8,8 mol/L rend ce solvant peu propice à la croissance de cristaux de haute qualité (purs, homogènes). Ainsi, aucune croissance cristalline ne sera faite en atmosphère ambiante dans des solutions aussi concentrées en HBr.

Concernant la solution aqueuse à 3,5 mol/L en HBr, la solubilité peut être modélisée sur toute la gamme de température par une équation de la forme : $s(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right)$, avec T la température en K, $A = 12,4$ g/mL de solvant et $B = -1630$ K. Cela tend à montrer qu'il n'y a pas de changement significatif dans les proportions des espèces en solution pour des croissances réalisées entre 20°C et 80°C. Là aussi, nous avons vérifié que seule la phase pérovskite de MAPbBr_3 cristallisait sur toute cette plage de température. Nous avons pour cela caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre des cristaux élaborés dans différentes plages de température entre 20°C et 90°C (Figure 2-17).

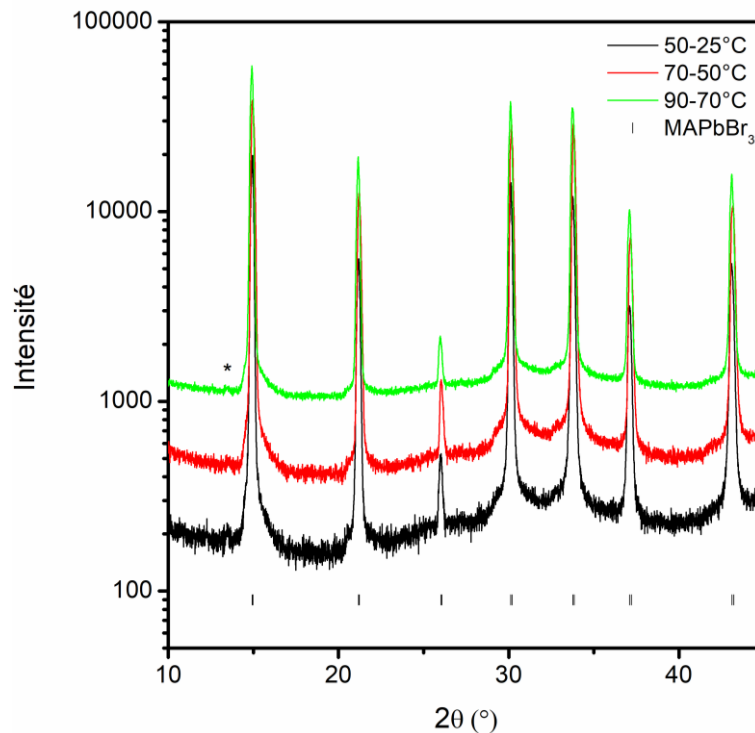


Figure 2-17. Diffractogrammes de différents cristaux obtenus après germination puis croissance dans une solution aqueuse de HBr à 3,5 mol/L pour les plages de températures indiquées en légende. L'astérisque indique la diffraction de la raie K β du Cu par les plans {100} de MAPbBr₃.

Comme dans les cas précédents, les diffractogrammes obtenus montrent que les cristaux caractérisés sont de structure pérovskite et qu'aucune autre phase cristalline n'y est présent. Ainsi, la croissance de cristaux de la pérovskite de formule chimique MAPbBr₃ est envisageable entre 25 et 80°C en utilisant comme solvant une solution HBr, 3,5 mol/L.

L'étude de la solubilité de MAPbBr₃ dans le DMF nous a tout d'abord permis de montrer que nous pouvions faire croître des cristaux de pérovskite sans formation de phase parasite entre 25°C et 85 °C. Toutefois, les croissances dans ce solvant nécessitent :

1. Des concentrations élevées en précurseurs, du fait de la solubilité élevée.
2. Un contrôle de la température aussi précis que possible, du fait de la pente de solubilité élevée.

Dans l'optique de faire des croissances à plus basse concentration et avec un effet moins important des fluctuations de température, il est également possible de faire croître des cristaux dans des solutions aqueuses de HBr à 3,5 mol/L entre 25°C et 85°C.

4. Conclusions du chapitre 2

L'étude de la spéciation du Pb(+II), de la stabilité chimique et thermique du système précurseurs/solvant/MAPbBr₃, ainsi que de la solubilité de MAPbBr₃ a permis de voir les avantages et limitations liés à la croissance de cristaux dans le DMF ou des mélanges HBr/H₂O. En particulier, l'étude de la spéciation du Pb(+II) nous a permis d'expliquer différentes observations expérimentales non intuitives concernant la solubilité de MAPbBr₃ à partir des proportions des différentes espèces en solution. Nous verrons dans le chapitre 3 qu'elle nous a même permis de proposer un mécanisme de cristallisation de MAPbBr₃. Il s'agit d'un outil précieux pour appréhender la chimie des solutions de croissance.

Les solutions aqueuses de HBr permettent d'envisager des croissances dans un solvant ayant une solubilité et une pente de solubilité relativement faibles. Cela permet un contrôle fin des cinétiques de croissance, et est donc *a priori* profitable à la réalisation de croissance stable. Toutefois, les concentrations de ces solutions de croissances doivent être strictement supérieure à 1,8 mol/L en HBr pour permettre une croissance sans formation de PbBr₂, et de concentration sensiblement inférieure à 8,8 mol/L en HBr pour éviter un changement des espèces thermodynamiquement stables en solution. Ainsi, une possibilité est de faire croître les cristaux dans des solutions autour de 3,5 mol/L, avec toutefois le désavantage d'avoir une solution qui s'enrichit en HBr en cas d'évaporation, l'azéotrope HBr/H₂O se trouvant à 8,8 mol/L en HBr.

Le DMF permet, lui, des croissances de monocristaux millimétriques en quelques heures, comme cela a été démontré dans la littérature. Toutefois, les solubilités et la pente de solubilité de MAPbBr₃ dans ce solvant sont élevées. De plus, comme indiqué précédemment, ce solvant hygroscopique absorbe peu à peu l'humidité ambiante (jusqu'à environ 1 % mol à température ambiante).

Ainsi, les solvants actuellement identifiés pour la croissance de monocristaux millimétriques ont chacun des inconvénients. Notre étude du système nous a permis de ne retenir que le DMF et les solutions aqueuses à 3,5 mol/L en HBr comme solvants. Elle nous permet aussi de mieux apprécier les espèces présentes en solutions lors des croissances, ce qui fournit des informations précieuses sur la formation éventuelle de défauts, dont en particulier des défauts ponctuels.

Dans un premier temps, nous avons fait le choix d'optimiser les conditions de croissance dans le DMF avant de faire, dans un second temps, des croissances dans une solution aqueuse de HBr à 3,5 mol/L. Les conditions initiales choisies dans chacun de ces solvants s'appuient sur cette étude chimique et thermodynamique.

- (1) Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; Goriely, A.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7586. <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>.
- (2) Dang, Y.; Liu, Y.; Sun, Y.; Yuan, D.; Liu, X.; Lu, W.; Liu, G.; Xia, H.; Tao, X. Bulk Crystal Growth of Hybrid Perovskite Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *CrystEngComm* **2015**, *17*(3), 665–670. <https://doi.org/10.1039/C4CE02106A>.
- (3) Su, J.; Sang, L.; Wang, D.; Lu, D.; Wang, W.; Wen, Y. Solution Growth and Morphology of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Single Crystals in Different Solvents. *Cryst. Res. Technol.* **2016**, *51*(11), 650–655. <https://doi.org/10.1002/crat.201600193>.
- (4) Mao, W.; Zheng, J.; Zhang, Y.; Chesman, A. S. R.; Ou, Q.; Hicks, J.; Li, F.; Wang, Z.; Graystone, B.; Bell, T. D. M.; Rothmann, M. U.; Duffy, N. W.; Spiccia, L.; Cheng, Y.-B.; Bao, Q.; Bach, U. Controlled Growth of Monocrystalline Organo-Lead Halide Perovskite and Its Application in Photonic Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*(41), 12486–12491. <https://doi.org/10.1002/anie.201703786>.
- (5) Liu, M.; Zhao, J.; Luo, Z.; Sun, Z.; Pan, N.; Ding, H.; Wang, X. Unveiling Solvent-Related Effect on Phase Transformations in CsBr-PbBr_2 System: Coordination and Ratio of Precursors. *Chem. Mater.* **2018**, *30*(17), 5846–5852. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00537>.
- (6) Sasaki, Y.; Takizawa, M.; Matsuura, N. Polarographic Studies of Lead Halogenide Complexes in Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylformamide and Propylene Carbonate. *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1976**, No. 9, 1414–1420. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1976.1414>.
- (7) Matsuura, N.; Takizawa, M.; Sasaki, Y. Selective Solvation of Lead Ion with Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylformamide and Propylene Carbonate in Nitromethane. *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1977**, No. 2, 186–190. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1977.186>.
- (8) Matsuura, N.; Takizawa, M.; Sasaki, Y. Formation of Halogenide Complexes of Cadmium or Lead in Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylformamide or Propylene Carbonate. *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1976**, No. 9, 1495–1498. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1976.1495>.
- (9) Ferri, D.; Salvatore, F.; Vasca, E. Complex Formation Between Lead(II) and Bromide Ions. *J. Coord. Chem.* **1989**, *20*(1), 11–20. <https://doi.org/10.1080/00958978909408843>.
- (10) Kotrly, S.; Sucha, L. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*; Ellis Horwood series in analytical chemistry; Ellis Horwood [u.a.]: Chichester, 1985.
- (11) Leroudier, J. *Croissance Rapide En Solution de Cristaux Pour l'optique Non Linéaire Quadratique*, Grenoble, 2011.
- (12) DeVoe, H. *Thermodynamics and Chemistry*. **2010**.

- (13) Bell, R. P. *The Proton in Chemistry*, 2. ed.; The George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University, 1958; Cornell Univ. Pr: Ithaca, 1973.
- (14) Ahmadi-Kandjani, S.; Ghanbari, H.; Zakerhamidi, M. S. Optical Properties of Layered Organic-Inorganic Perovskite (CH₃NH₃)₂PbBr₄. In *2013 International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL 2013)*; IEEE: Sudak, Ukraine, 2013; pp 287–289. <https://doi.org/10.1109/CAOL.2013.6657609>.
- (15) *Critical Stability Constants: Inorganic Complexes*; Springer-Verlag New York: Place of publication not identified, 2013.
- (16) Lide, D. R.; Baysinger, G.; Chemistry, S.; Berger, L. I.; Goldberg, R. N.; Kehiaian, H. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*; CRC Press. pp 8.23-26, 5.27-34.
- (17) Bridge, N. K.; Matheson, M. S. THE FLASH PHOTOLYSIS OF HALATE AND OTHER IONS IN SOLUTION ¹. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (9), 1280–1285. <https://doi.org/10.1021/j100838a037>.
- (18) Ha, S. K.; Mauck, C. M.; Tisdale, W. A. Toward Stable Deep-Blue Luminescent Colloidal Lead Halide Perovskite Nanoplatelets: Systematic Photostability Investigation. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (7), 2486–2496. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05310>.
- (19) Hui, Y.; Webster, R. D. Absorption of Water into Organic Solvents Used for Electrochemistry under Conventional Operating Conditions. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (3), 976–981. <https://doi.org/10.1021/ac102734a>.
- (20) Juillard, J. Dimethylformamide: Purification, Tests for Purity and Physical Properties. *Pure Appl Chem* **1977**, *49* (16), 885–892. <https://doi.org/10.1351/pac197749060885>.
- (21) Zhou, H. <https://nmr.chem.ucsb.edu/protocols/fast1pulse.html> (accessed Apr 10, 2020).
- (22) *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. ed.; Dean, J. A., Lange, N. A., Eds.; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, NY, 1999.
- (23) Murali, B.; Yengel, E.; Yang, C.; Peng, W.; Alarousu, E.; Bakr, O. M.; Mohammed, O. F. The Surface of Hybrid Perovskite Crystals: A Boon or Bane. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*(4), 846–856. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00680>.
- (24) Wang, C.; Ecker, B. R.; Wei, H.; Huang, J.; Gao, Y. Environmental Surface Stability of the MAPbBr₃ Single Crystal. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (6), 3513–3522. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12740>.
- (25) Dualeh, A.; Gao, P.; Seok, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chem. Mater.* **2014**, *26*(21), 6160–6164. <https://doi.org/10.1021/cm502468k>.
- (26) Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Maculan, G.; Bakr, O. M. Retrograde Solubility of Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskites Enabling Rapid

-
- Single Crystal Growth. *Chem Commun* **2015**, *51* (100), 17658–17661. <https://doi.org/10.1039/C5CC06916E>.
- (27) Liu, Y.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Feng, J.; Xu, Z.; Li, Q.; Hu, M.; Ye, H.; Zhang, X.; Liu, M.; Zhao, K.; Liu, S. Low-Temperature-Gradient Crystallization for Multi-Inch High-Quality Perovskite Single Crystals for Record Performance Photodetectors. *Mater. Today* **2019**, *22*, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.002>.
- (28) Ding, J.; Zhao, Y.; Du, S.; Sun, Y.; Cui, H.; Zhan, X.; Cheng, X.; Jing, L. Controlled Growth of MAPbBr₃ Single Crystal: Understanding the Growth Morphologies of Vicinal Hillocks on (100) Facet to Form Perfect Cubes. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (13), 7907–7916. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0995-8>.



3

Croissance de monocristaux de MAPbBr_3 en solution

Contenu du chapitre

1.	Croissances dans le DMF sur la base des travaux de la littérature.....	79
1.1.	Conditions de croissance.....	79
1.2.	Résultats des croissances reproduites à partir du protocole issu de la littérature	80
2.	Optimisation des conditions de croissances dans le DMF	83
2.1.	Croissances ensemencées	83
2.1.1.	Préparation des solutions de croissance.....	83
2.1.2.	Choix et introduction du germe dans la solution	83
2.1.3.	Germination spontanée et géométrie thermique	86
2.1.4.	Premières étapes, reprise de croissance à partir du germe	90
2.2.	Premières optimisations du profil de température.....	91
2.2.1.	Profil de température adapté de la littérature	91
2.2.2.	Profil de température linéaire.....	94
2.3.	Optimisation du profil de température sur la base des mécanismes de croissance.....	96
2.3.1.	Modélisation des modes de croissance et hypothèses simplificatrices ..	97
2.3.2.	Les trois modes de croissance, solution unifiée	100
2.3.3.	Exemples de profils de température adaptatif et effets des différents paramètres.....	104
2.3.4.	Premier profil adaptatif utilisé pour réaliser des croissances dans le DMF	108
2.4.	Comparaison des trois profils de température utilisés pour les croissances dans le DMF.....	111
2.4.1.	Sursaturation en solution.....	111
2.4.2.	Particularité de la croissance de MAPbBr_3 dans le DMF	114
2.4.3.	Germination parasite	116
2.4.4.	Observation d'instabilités de croissance	118
3.	Croissances en régime de convection forcée.....	119
3.1.	Croissances dans le DMF	119
3.1.1.	Montage expérimental.....	119
3.1.2.	Collage des germes	120
3.1.3.	Profils de température.....	120
3.1.4.	Résultats des croissances	122
3.2.	Croissance dans une solution aqueuse de HBr à 3,5 mol/L.....	124
3.2.1.	Montage expérimental.....	124
3.2.2.	Conditions de croissance.....	125
3.2.3.	Résultat des croissances	126
4.	Conclusions du chapitre 3.....	128



L'un des objectifs de ce travail a été de mettre en place des protocoles reproductibles permettant d'élaborer des monocristaux de MAPbBr_3 de dimensions et de qualité cristalline maîtrisées. Ces cristaux ont ensuite été utilisés pour réaliser des dispositifs photodétecteurs dont les performances sont étudiées dans le détail dans le cadre du doctorat d'Oriane Baussens au CEA Leti. D'autre part, les diverses conditions de croissance utilisées ont permis d'élaborer des monocristaux avec des teneurs en défauts cristallins variés (cf. chapitre 4). L'impact de ces défauts sur les propriétés électroniques sera détaillé dans le chapitre 5.

1. Croissances dans le DMF sur la base des travaux de la littérature

1.1. Conditions de croissance

L'étude chimique et thermodynamique du système $\text{MAPbBr}_3/\text{DMF}$ (chapitre 2) nous a amené à choisir un rapport de précurseurs $\text{MABr}/\text{PbBr}_2$ de 1. Les précurseurs ont été stockés et pesés en boîte à gants afin d'éviter toute variation de leur rapport d'une croissance à une autre due au caractère hygroscopique de ces matériaux.

En nous basant sur des travaux issus de la littérature,¹ nous avons utilisé des solutions à 1 mol/L de MABr (> 99 % mol) et de PbBr_2 (> 99,999 % mas) pour réaliser la germination spontanée et la croissance de cristaux à 85°C. Compte-tenu de la forte variation de la solubilité de MAPbBr_3 dans le DMF avec la température, quelques millilitres de cette solution à 1 mol/L en MAPbBr_3 ($T_{\text{équilibre}} = 58,3^\circ\text{C}$) suffisent à la croissance à 85°C d'un monocristal de plusieurs millimètres de côté. De telles dimensions de cristaux sont suffisantes pour l'élaboration des dispositifs photodétecteurs. Les conditions de croissance idéales incluent généralement un régime hydrodynamique de convection forcée. Cependant, le très faible volume de solution mis en jeu rend particulièrement difficile l'établissement d'un régime de convection efficace de la solution de croissance sans générer une germination parasite importante qui réduit d'autant la taille des cristaux finaux. En conséquence, nous avons réalisées les premières croissances sans agitation de la solution (régime de convection naturelle).

Nous avons effectué les premières croissances en nous basant sur la référence 1. Pour chacune, 1 mL de solution a été préparé par dissolution des précurseurs pendant une nuit à température ambiante et sous agitation. Les solutions ont ensuite été filtrées en utilisant une seringue en verre borosilicaté et des filtres en polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec une taille de pores de 0,2 μm afin d'éliminer d'éventuelles poussières ou autres particules insolubles. Les solutions filtrées ont été versées dans des flacons neufs en verre borosilicaté de 5 mL et préalablement lavés à l'eau puis à l'acétone. Ces flacons ont ensuite été immergés dans un bain d'huile à $85^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$.

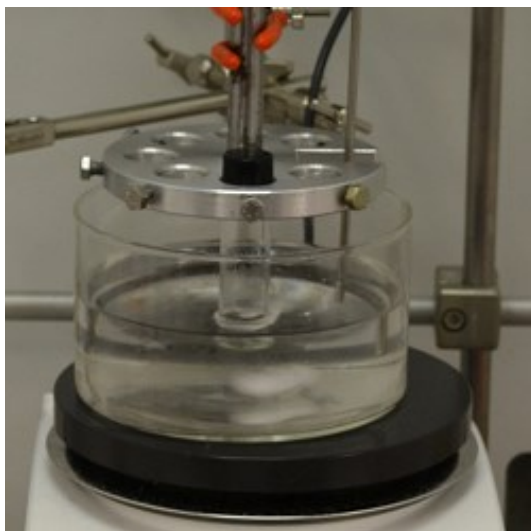


Figure 3-1. Montage expérimental pour les croissances non ensemencées dans le DMF.

1.2. Résultats des croissances reproduites à partir du protocole issu de la littérature

Le protocole de croissance décrit précédemment a été utilisé pour faire croître 31 cristaux millimétriques (dimensions maximales de $4,5 \times 4,5 \times 1,5 \text{ mm}^3$). En moyenne, chaque essai de croissance a produit deux cristaux par flacon. Dans nos conditions expérimentales, tous les germes se sont formés au niveau du ménisque air/solution avant de tomber au fond du flacon. Nous avons considéré qu'un cristal était un monocristal s'il ne présentait pas d'angle concave. Ainsi, un cristal tel que celui de la Figure 3-2 ne peut pas être un monocristal. Il s'agit d'un polycristal dont on peut expliquer la forme par deux cristallites désorientés d'environ 1° , et un troisième qui leur est désorienté de 45° . Les caractérisations présentées au chapitre 4, en particulier la photoélasticimétrie, l'attaque chimique, et la diffraction des rayons X sur monocristal, sont en accord avec ce critère de tri entre polycristaux et monocristaux.

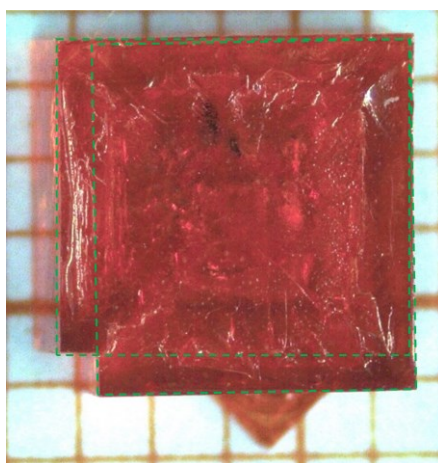


Figure 3-2. Polycristal observé à la loupe binoculaire.

Parmi les 31 cristaux élaborés en utilisant le protocole de la littérature, environ la moitié (15 cristaux) sont polycristallins. Les polycristaux sont généralement constitués de deux ou plusieurs cristallites provenant d'un même site de germination (cristal de gauche, Figure 3-3). La germination spontanée conduit à des germes de qualité incontrôlée, voire polycristallins. Nous pouvons donc supposer que la formation de germes polycristallins est la cause principale de l'obtention de polycristaux.

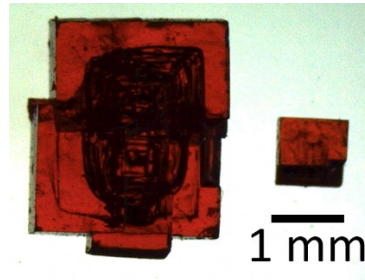


Figure 3-3. Image optique d'un polycristal (à gauche) et d'un monocristal (à droite ; la partie sombre est due à la forme du cristal, qui a poussé contre les parois du flacons).

Dans le cas des monocristaux sans défauts visibles en volume et de plus grandes dimensions (plus de $1,5 \times 1,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$), il est également possible de localiser le site de germination soit directement à l'œil nu, soit par l'observation des dislocations (Figure 3-4).^a

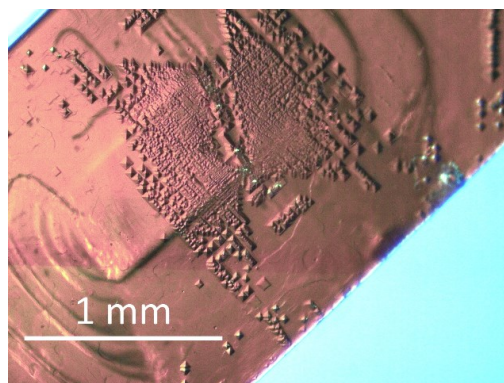


Figure 3-4. Image optique de la face supérieure d'un des monocristaux de plus grandes dimensions obtenu en croissance non ensemencé dans le DMF. La forte densité de dislocations obtenu au-dessus du site de germination est clairement visible.

Les 16 monocristaux obtenus ont été observés à la loupe binoculaire entre polariseur et analyseur croisés. 8 monocristaux sur 16 dépolarisent la lumière dans presque tout leur volume. Cela est caractéristique d'une structure cristalline déformée sous l'effet d'un fort

^a La caractérisation des dislocations par figures d'attaques est détaillée au chapitre 4.

état de contraintes.^b Ainsi, au total, seuls 8 cristaux sur 31 (26 %) sont des monocristaux présentant un faible état de contrainte.

En plus d'impacter la qualité cristalline des cristaux, l'étape de germination non contrôlée limite également considérablement les dimensions des monocristaux obtenus. Seulement 3 cristaux sur 31 (10 %) sont des monocristaux de plus de $1,5 \times 1,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ qui dépolarisent peu la lumière. Parmi ces 3 cristaux, seul le cristal de la Figure 3-4 a des arêtes régulières et des faces planes. Les autres monocristaux obtenus ont des dimensions plus petites (équivalentes à environ $1 \times 1 \times 0,5 \text{ mm}^3$) et ont une masse représentant en moyenne 1 % de la quantité de matière qui pouvait cristalliser.

Ainsi, le procédé de croissance de la référence 1 est certes simple à réaliser mais souffre d'une faible reproductibilité en terme de croissance de monocristaux non contraints. Augmenter la reproductibilité et la qualité cristalline nécessite en premier lieu un contrôle minutieux de l'étape des premiers instants de la croissance.

^b La caractérisation des contraintes internes entre analyseur et polariseur croisés sera davantage discutée au chapitre 4.

2. Optimisation des conditions de croissances dans le DMF

2.1. Croissances ensemencées

2.1.1. Préparation des solutions de croissance

Sauf mention contraire et comme décrit dans la partie 1, nous avons préparés des solutions à 1 mol/L de MABr et PbBr_2 en proportions 1:1 dans le DMF pour réaliser les croissances entre 58,3°C et 85°C. Nous avons utilisé 5 mL de solution par croissance pour pouvoir élaborer des cristaux de dimensions allant jusqu'à $7,2 \times 7,2 \times 3,6 \text{ mm}^3$. Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'il y a *a priori* différentes espèces du Pb(+II) en solution et que la forme des courbes de solubilité suggère que leur proportion varie peu entre 55°C et 85°C. En plus de fixer le rapport et la quantité des précurseurs, deux précautions ont tout de même été prises pour commencer chaque croissance avec les mêmes proportions d'espèces dissoutes.

1. Laisser les précurseurs à dissoudre à température ambiante une durée similaire (une nuit) pour chaque croissance.
2. Chauffer chaque solution 1 h à 55°C (environ 3°C en-dessous de la température d'équilibre) avant chaque croissance. Cette température correspond au début du profil de température utilisé pour toutes les croissances dans le DMF.

Ainsi, les équilibres chimiques entre espèces dissoutes ont le même temps pour s'établir d'une croissance à une autre.

2.1.2. Choix et introduction du germe dans la solution

Une croissance cristalline effectuée à partir d'un germe est dite ensemencée. Nous avons vu dans la partie précédente que les croissances non ensemencées de cristaux de MAPbBr_3 étaient peu reproductibles malgré un faible taux de germination menant en moyenne à la croissance de seulement deux cristaux dans 1 mL de solution. Les croissances ensemencées permettent de s'affranchir de l'étape peu reproductible de germination spontanée.

On choisit tout d'abord les germes monocristallins (d'environ 1 mm de côté), donc avec les arêtes les plus régulières et les faces les plus planes possibles. Ce type de germe permet également d'éviter l'incorporation d'inclusions de solvant durant les premiers instants de la croissance, pendant lesquels se construisent des faces cristallographiques stables en solution. Ces inclusions seraient des sources de dislocations dans les cristaux, et leur formation doit donc être évitée. Nous nous sommes attachés à sélectionner les germes contenant le moins de défauts cristallins tels que les dislocations et les contraintes afin de minimiser au maximum leur propagation dans le volume du cristal. Ainsi, les germes contenant des inclusions n'ont pas été utilisés. Le tri des germes a été réalisé à la

binoculaire à grandissement modéré ($\times 5 - \times 20$), puis entre analyseur et polariseur croisés. Ceux qui dépolarisent le moins la lumière sont les moins contraints (Figure 3-5.a), ils seront désignés germes de classe A dans la suite. Les germes qui dépolarisent le plus la lumière sont les plus contraints (Figure 3-5.b), ils seront désignés germes de classe B dans la suite.

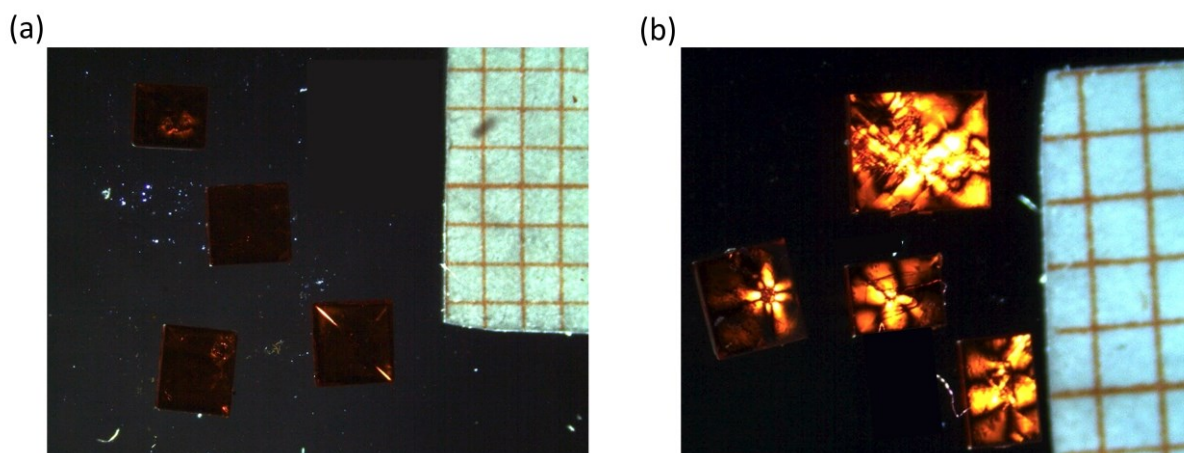


Figure 3-5. Observation à la binoculaire de germes (a) de classe A (peu contraints) et (b) de classe B (très contraints) entre analyseur et polariseur croisés.

Une fois les germes sélectionnés, une autre étape critique consiste à leur introduction dans la solution de croissance. En effet, une fois les germes dans la solution de croissance, la première étape consiste à légèrement les dissoudre pour éliminer les défauts de surfaces, tels que d'éventuelles contraintes et rayures dues à leur manipulation. Cette dissolution doit néanmoins être réduite pour ne pas nécessiter ensuite une reconstruction significative des faces cristallographiques stables. Cette étape, toujours délicate, s'avère particulièrement difficile dans le solvant DMF du fait des fortes variations de solubilité en température. Par exemple, un écart de 0,1°C par rapport à la température d'équilibre suffirait à dissoudre entièrement un germe millimétrique. La dissolution des germes de MAPbBr₃ dans le DMF est donc très rapide et difficile à contrôler. De plus, la dissolution des germes est plus rapide au niveau des arêtes et des coins, qui sont entourés d'un plus grand volume de solution que les faces cristallines (sous-saturation locale plus élevée). Or, si la dissolution des arêtes et des coins est très prononcée, il est probable que leur reconstruction se fasse de manière instable menant à l'incorporation d'inclusions de solvants. En conséquence, le masquage idéal des germes de MAPbBr₃ dans le DMF consisterait à ne laisser apparent qu'une portion plane de face cristalline (Figure 3-6.b).

Les germes ont été collés à un wafer de silicium, lui-même collé au fond du flacon de croissance en utilisant une colle silicone à base de polydiméthylsilane (PDMS) : « CAF4 » (fabricant : Bluestar Silicones). Après séchage à l'air, cette colle est insoluble dans le DMF.

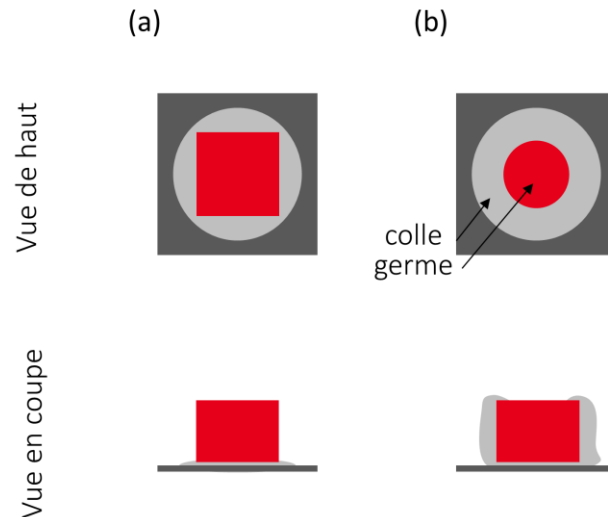


Figure 3-6. Collages utilisés pour les croissances ensemencées dans le DMF (a) en régime de convection naturelle. (b) en régime de convection forcée avec masquage des coins et arêtes.

Les observations des premières croissances en régime de convection naturelle nous ont conduit à ne pas utiliser le masquage idéal (Figure 3-6.b). Nous avons tout d'abord constaté que ce masquage engendre la formation de cristaux parasites avant une croissance significative du germe. Nous pouvons faire l'hypothèse que le transport de soluté est trop lent au niveau de la face cristalline du germe en contact avec la solution, ne lui permettant pas de croître suffisamment rapidement pour éviter une augmentation de la sursaturation en solution jusqu'à une germination spontanée. Nous avons également remarqué que, si l'on collait le germe sur le wafer de silicium en laissant à la solution de croissance un accès à la zone entre le germe et le wafer (Figure 3-7.a), le cristal obtenu était polycristallin (Figure 3-7.b).

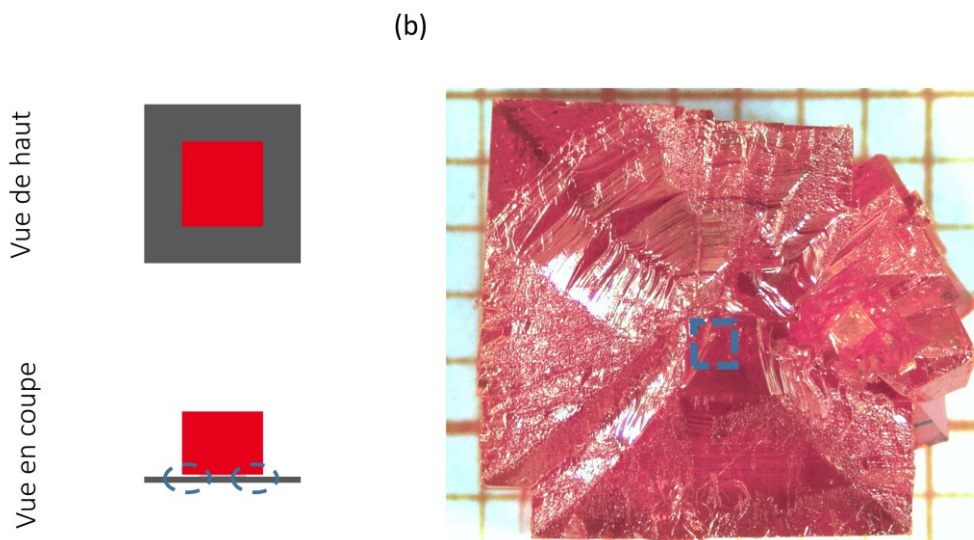


Figure 3-7. (a) Schéma du collage d'un germe avec accès de la solution entre le wafer de Si et le germe, au niveau de la colle. (b) Observation à la loupe binoculaire de la face d'un polycristal qui a crue contre le wafer de silicium. Le rectangle bleu représente l'emplacement initial du germe.

Nous pouvons expliquer cette observation par le fait que la zone entre le germe et le wafer constitue une zone morte où le renouvellement de solution est quasi nul, et donc le transport des entités cristallisantes jusqu'au cristal est insuffisant. Ceci mène à de fortes instabilités de croissance associées à d'importantes variations de cinétique de croissance. Ces variations sont responsables de la génération de défauts cristallins.

Compte-tenu de ces observations, seule la zone entre le germe et le wafer de silicium (Figure 3-6.a) a été masquée. Ainsi, les germes pouvaient désaturer la solution suffisamment vite pour éviter la germination parasite et sans instabilité de croissance menant à la croissance de polycristaux.

2.1.3. Germination spontanée et géométrie thermique

Le contrôle de la température de la solution de croissance se fait au moyen d'un circulateur d'eau équipé d'un régulateur de température à $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Cette eau chauffe un bain d'huile en passant dans un bécher à paroi double enveloppe. Le bain d'huile chauffe les flacons contenant les solutions de croissance (Figure 3-8).

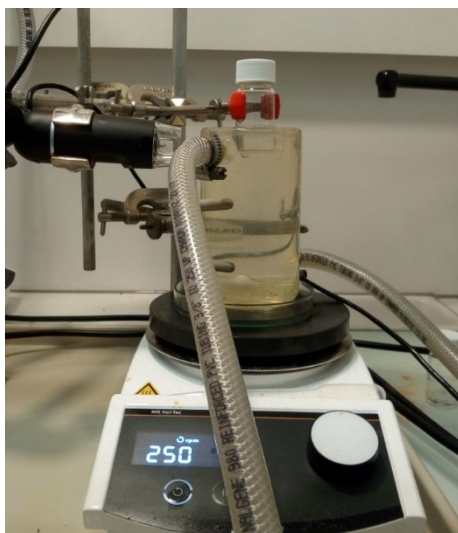


Figure 3-8. Montage expérimental utilisé pour les croissances ensemencées hors régime de convection forcée dans le DMF.

Cette grande précision sur la température du circulateur d'eau permet de réduire au maximum les fluctuations thermiques des solutions de croissances sur de grandes échelles de temps. L'utilisation d'un bain d'huile permet, de par son inertie thermique, de limiter les fluctuations rapides de la température. Ces précautions ont été prises du fait de la très forte variation de la solubilité avec la température de MAPbBr_3 dans le DMF.

La position du niveau de solution dans le flacon de croissance par rapport à la position du niveau d'huile dans le réacteur double enveloppe est également un paramètre important. Les croissances non ensemencées nous ont montré que la germination se produit seulement au ménisque pour les solutions à 1 mol/L en MAPbBr_3 dans du DMF à 85°C . Pour ces croissances, le flacon était immergé dans le bain d'huile (cas présenté

Figure 3-9.a, ménisque air/solution en-dessous du bain d'huile). Dans le cas des croissances ensemencées, on souhaite éviter cette germination. Or, nous avons observé qu'aucun embryon ne se formait même après une nuit à 85°C lorsque le flacon est dans le cas présenté Figure 3-9.b (ménisque air/solution au-dessus du bain d'huile). La température plus basse au niveau du ménisque par rapport au reste de la solution, permet de diminuer dans cette zone à la fois la sursaturation et l'évaporation locale, donc la probabilité de germination.

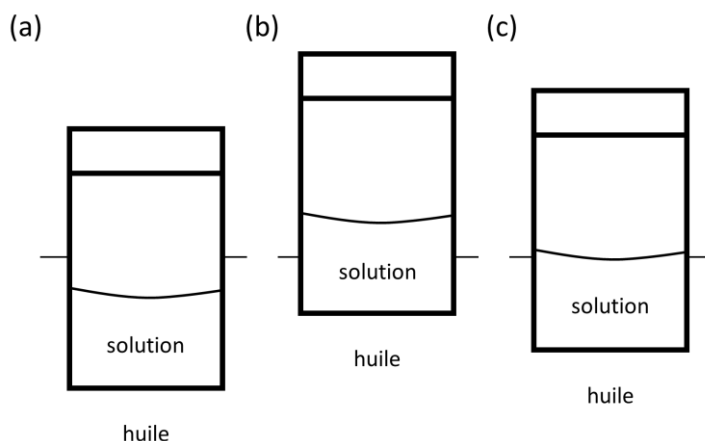


Figure 3-9. Schémas du positionnement d'un flacon dans un bain d'huile. Ménisque air/solution (a) en-dessous du ménisque air/huile, (b) au niveau du ménisque air/huile, (c) au-dessus du ménisque air/huile.

La position idéale du flacon est telle que le ménisque reste suffisamment froid tout au long des croissances pour éviter la germination, et que le flacon soit le plus immergé possible dans l'huile pour que la solution soit bien stabilisée thermiquement et avec un gradient de température le plus faible possible dans la zone de croissance des cristaux. Le meilleur compromis a été de maintenir le ménisque de la solution au même niveau que le ménisque air/huile (Figure 3-9.c). Pour maintenir ce positionnement au cours des croissances, le béccher à paroi double enveloppe est rempli à ras-bord d'huile. Ainsi, au fur et à mesure que l'huile se dilate du fait de l'augmentation de la température imposée au cours d'une croissance, le niveau de l'huile reste constant par débordement. Nous avons choisi une huile peu volatile (huile Thermal H10 de Julabo) pour que le niveau d'huile ne diminue pas par évaporation. Ainsi, cette configuration permettait d'éviter toute germination parasite et avait l'avantage d'être facile à reproduire.

Nous avons mesuré les gradients de température dans 5 mL de DMF pur (soit environ 10 mm de hauteur de liquide dans le flacon de croissance) dans la configuration de la Figure 3-9.c pour différentes températures de consigne du circulateur (Figure 3-10). Ces gradients ont été mesurés sans agitation de la solution, puis également dans une solution brassée par une hélice tournant sans interruption à 60 tr/min. Le choix de la sonde de température utilisée est détaillé dans l'annexe 2. Elle a été placée parallèle à l'axe du flacon, et excentré afin de pouvoir agiter la solution avec une hélice en verre de silice. L'extrémité de la sonde était proche de la paroi du bord du flacon.

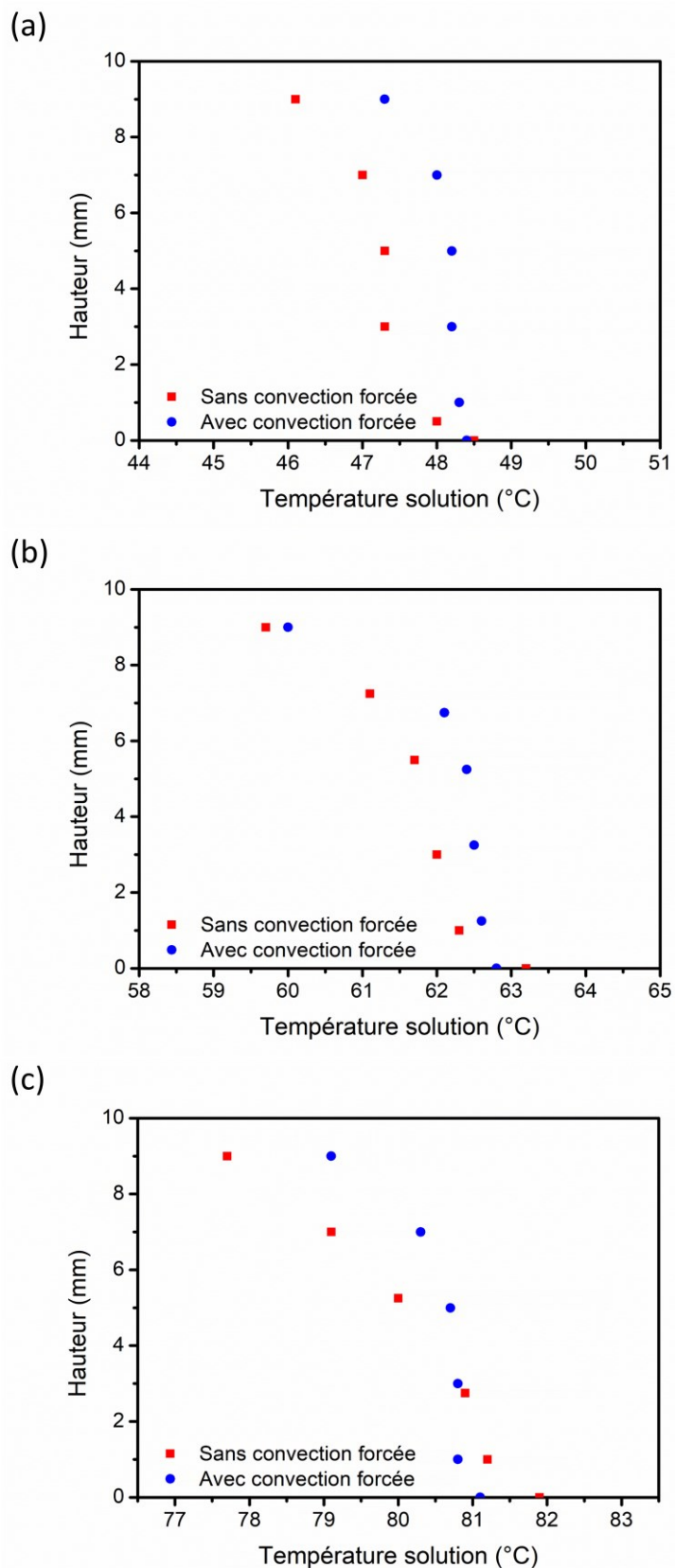


Figure 3-10. Gradients de température mesurés par le thermocouple de référence pour une solution agitée ou non. Une hauteur de 0 mm correspond au fond du flacon et 10 mm au ménisque air/solution. (a) Température consigne de 50°C. (b) Température consigne de 65°C. (c) Température consigne de 85°C.

Ces mesures thermiques mettent en évidence plusieurs points.

- Il y a une différence de plusieurs degrés Celsius entre le fond du flacon (0 mm) et le ménisque air/solution (10 mm). En particulier, la température diminue d'environ 1°C entre 0 mm et 3 mm sans brassage de la solution.
- Le gradient est d'autant plus prononcé que la température de consigne est élevée.
- L'agitation de la solution permet de diminuer le gradient thermique, en particulier entre 0 mm et 5 mm, tout en conservant un fort gradient proche du ménisque permettant d'éviter la germination parasite.
- La température maximale mesurée en solution est systématiquement inférieure à celle de la consigne de la circulation d'eau thermostatée.

La Figure 3-11 trace la température de consigne du régulateur de température en fonction de la température de 5 mL de DMF pur. Le thermocouple a été placé au fond et dans l'axe du flacon.

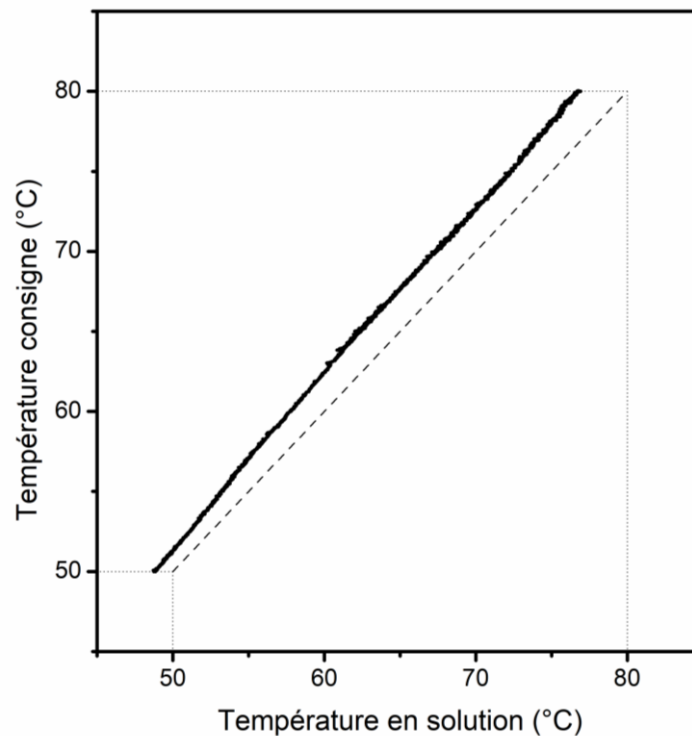


Figure 3-11. Température consigne du régulateur de température en fonction de la température de 5 mL de solution de croissance.

Notre connaissance de la température de la solution en fonction de la température consigne du thermostat a été très profitable pour optimiser l'étape particulièrement critique de reprise de croissance. Elle nous a également permis de calculer les sursaturations et bilans de cristallisation en prenant en compte la température en solution. Dans la suite du manuscrit, sauf mention contraire, les températures mentionnées seront celles de consigne.

L'étude cinétique de l'évolution de la température du système de croissance est détaillée dans l'annexe 2.

2.1.4. Premières étapes, reprise de croissance à partir du germe

Nous avons vérifié l'impact des marges d'erreur sur la concentration initiale en MAPbBr_3 (et température d'équilibre) sur le déroulement des croissances. Nous avons une précision de ± 1 mg sur la pesée de chaque précurseur et d'environ 1 % sur le volume de solvant. Cela se traduit par une température d'équilibre initiale des solutions de croissance de $58,3^\circ\text{C} \pm 0,9^\circ\text{C}$. Cette forte variabilité de température d'équilibre d'une solution de croissance à une autre est une conséquence de la forte pente de la courbe de solubilité de MAPbBr_3 dans le DMF en fonction de la température. Il a fallu en tenir compte pour les premières étapes de la croissance cristalline.

L'étape de reprise de croissance a été optimisée pour permettre la dissolution puis la reconstruction de la surface des germes avant l'étape de croissance. A la fin de cette étape, le germe sera reconstruit : il aura des faces planes et des arêtes bien définies. Elle est en général effectuée pour des températures très proches de la température d'équilibre. Toutefois, étant donné notre précision sur la concentration des solutions de croissance, nous avons décidé de faire la reprise de croissance en deux paliers de température (Figure 3-12).

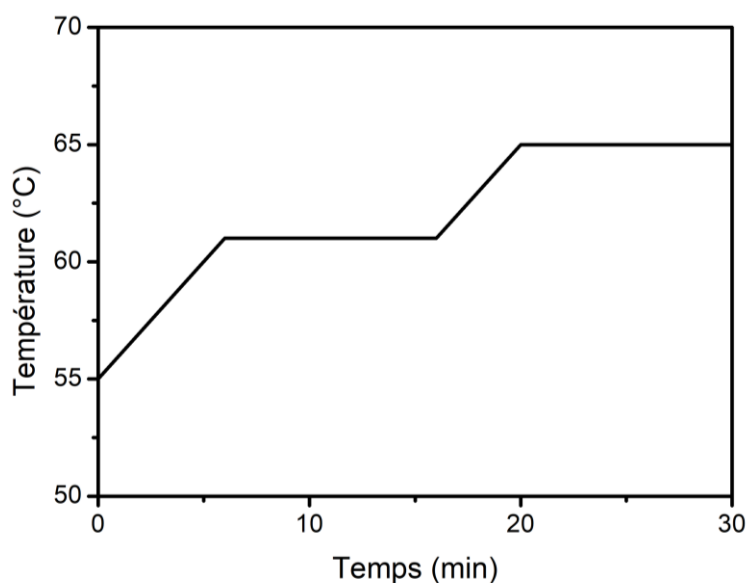


Figure 3-12. Profil de température de consigne utilisé pour les reprises de croissance dans le DMF.

La mise en contact du germe et de la solution se fait à 55°C . Cette température est assez basse pour assurer la dissolution du germe. Immédiatement après cette mise en contact, la température de consigne est augmentée vers un premier palier à 61°C , correspondant à une température de $58,8^\circ\text{C}$ en solution. A cette température, notre marge d'erreur sur

la concentration de la solution de croissance se traduit par une sursaturation relative comprise entre -0,7 % (sous-saturation) et 2,2 % (sursaturation). Durant ce premier palier de température, la plupart des solutions de croissance sont faiblement sursaturées et la reconstruction du germe peut donc commencer. Un deuxième palier de température de consigne à 65°C, correspondant à une température de 62,6°C en solution, est ensuite imposé. Durant ce deuxième palier, notre marge d'erreur de concentration se traduit par une sursaturation relative en solution comprise entre 5,5 % et 8,6 %. Ce palier a ainsi pour but la reconstruction du germe dans le cas des plus grands écarts de concentration initiale de la solution. La Figure 3-13 montre un exemple de reprise de croissance, avec la dissolution puis la reconstruction d'un germe en solution.

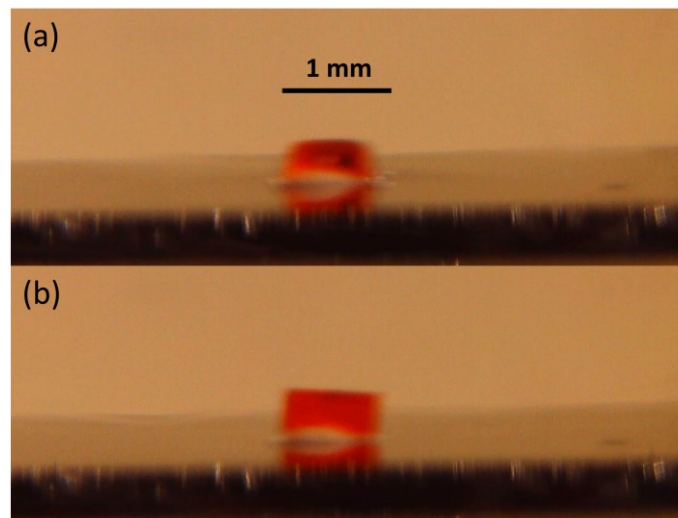


Figure 3-13. Germe (a) à la fin de l'étape de dissolution, puis (b) à la fin de l'étape de reconstruction.

2.2. Premières optimisations du profil de température

2.2.1. Profil de température adapté de la littérature

Le profil de température initialement reporté dans la référence 1 a été modifié pour permettre une croissanceensemencée. Ainsi, au lieu de plonger directement la solution de croissance dans un bain d'huile à 85°C, elle est préalablement thermalisée à 55°C pendant 1 h, puis versée dans un flacon contenant le germe également thermalisé à 55°C. Après l'étape de reprise de croissance détaillée à la partie 2.1.4, la solution est chauffée de 65°C à 85°C en 25 min (Figure 3-14). Ce profil de température sera appelé « marche de température à 85°C ».

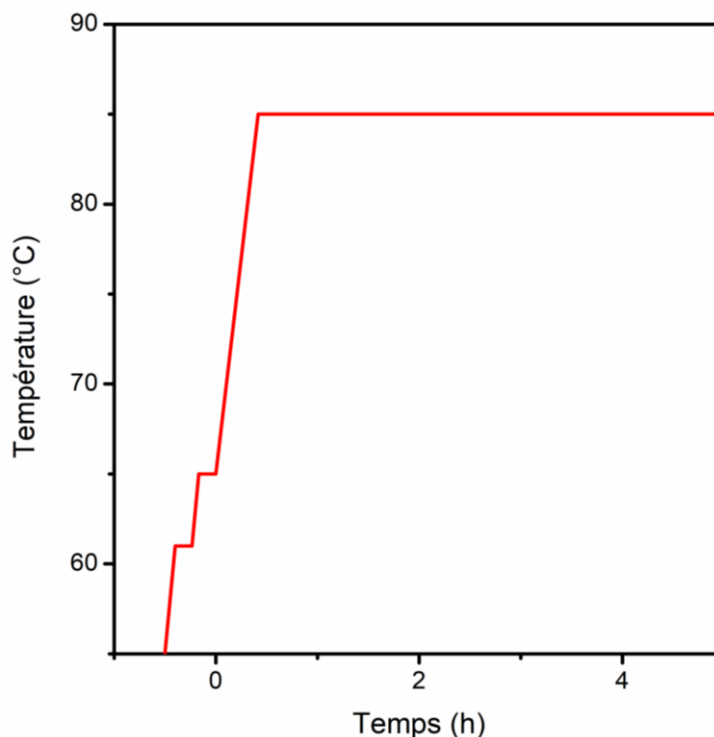


Figure 3-14. Marche de température à 85°C.

En utilisant ce profil de température, nous avons fait croître 25 cristaux à partir de 5 mL de solutions à 1 mol/L en MAPbBr₃ dans le DMF. Leurs dimensions typiques étaient supérieures à $4 \times 4 \times 2$ mm³. Parmi ces 25 croissances, seules 9 ont donné des polycristaux, confirmant ainsi que l'utilisation d'un germe, au lieu de la germination spontanée, augmente la reproductibilité d'obtention de monocristaux : 64 % contre 52 % pour les croissances nonensemencées. Néanmoins, et contrairement à nos attentes, nous avons observé que les germes les moins contraints (classe A) sont ceux ayant majoritairement conduit à la croissance de polycristaux, tandis que ceux plus contraints (classe B) ont donné des monocristaux. De plus, nous avons pu constater à l'œil nu que les cristaux élaborés à partir des germes contraints étaient de bien meilleure qualité optique que ceux obtenus à partir de germes non contraints.^c

Ce résultat contre-intuitif peut être expliqué en suivant l'évolution du bilan de cristallisation au cours des croissances initiées à partir des deux types de germe (Figure 3-15). Le bilan de cristallisation est la fraction de soluté cristallisé sur la différence entre la concentration initiale en soluté et celle à l'équilibre. Il a été estimé par acquisition automatisée d'images, qui donnent les dimensions des cristaux, et par acquisition de la température. Les points représentent la moyenne des bilans de cristallisation de plusieurs croissances, le bas des barres d'incertitude la croissance la plus lente enregistrée, et le haut des barres d'incertitude la croissance la plus rapide enregistrée.

^c Nous verrons au chapitre 4 que cette observation est confirmée par spectroscopie en transmission.

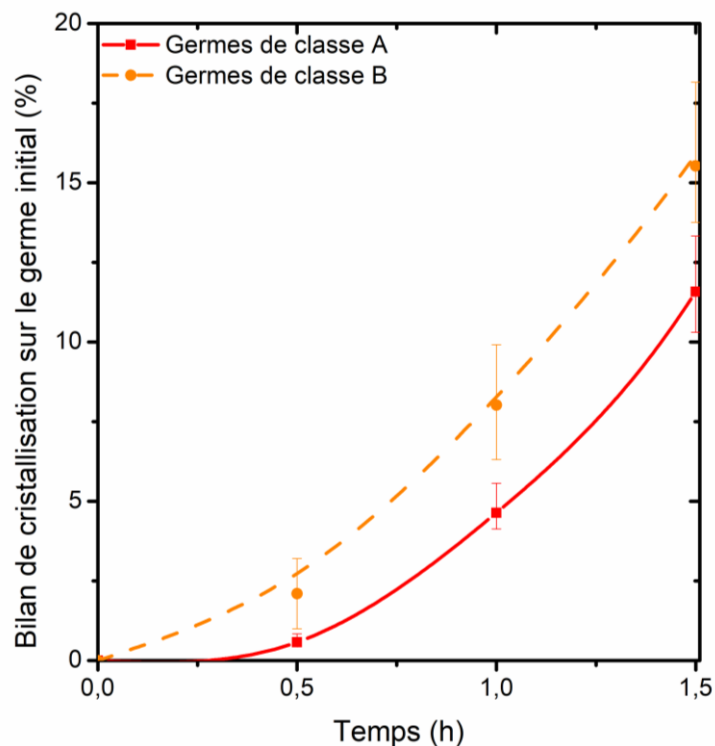


Figure 3-15. Bilan de cristallisation pour des germes de classes A et B crus avec une marche de température à 85°C (3 cristaux crus à partir de germes de classe A, peu contraints, et 3 à partir de germes de classe B, très contraints).

La Figure 3-15 montre que les germes les plus contraints (classe B) présentent des bilans de cristallisation sensiblement plus élevés que ceux moins contraints (classe A). Cette différence est caractéristique des croissances facettées, qui se font par avancée de marches de croissance sur des faces cristallines stables. En effet, la cinétique des croissances facettées augmente avec le nombre de sources de marche de croissance tels que des dislocations vis. Ainsi, les germes dépolarisant le plus la lumière sont plus contraints, contiennent plus de défauts cristallin, et donc plus de sources de marche de croissance. En conséquence, ils croissent et désaturent donc plus rapidement la solution que ceux de haute qualité cristalline (classe A). Les sursaturations relatives plus élevées sous lesquelles croissent les germes de classe A (42 % après 30 min, Figure 3-16) favorisent ainsi des instabilités de croissance pouvant générer des défauts cristallins préjudiciables à la transmission optique (centres diffuseurs, incorporation d'impuretés) et faciliter la formation de polycristaux.

La sursaturation relative a été estimée en prenant en considération à la fois la masse du cristal principal qui croît et la masse des cristaux parasites apparus en cours de croissance. La masse de ces parasites a été pesée en fin de croissance et répartie linéairement entre le moment d'apparition du premier cristal parasite et la fin de la croissance.

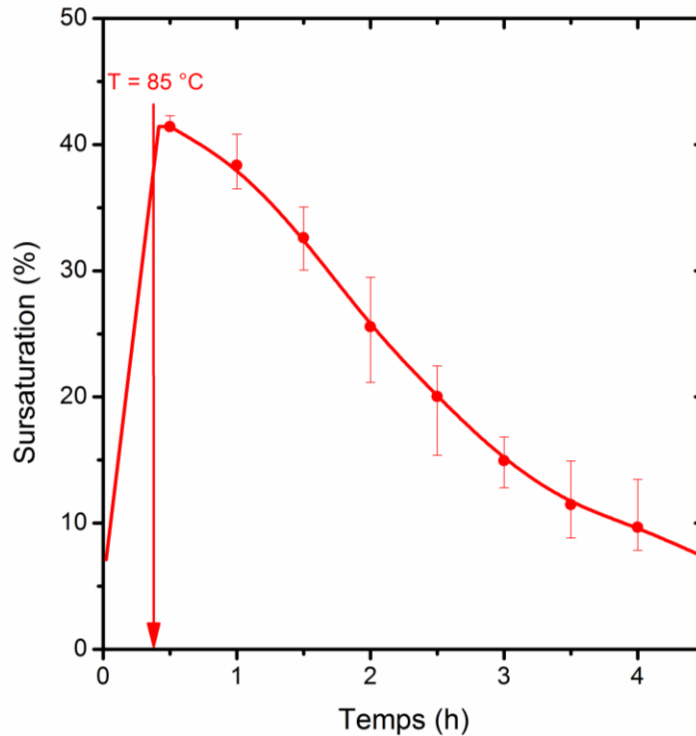


Figure 3-16. Sursaturation relative en fonction du temps de croissance estimée pour la marche de température à 85°C (6 cristaux : 3 polycristaux, obtenus à partir de germes de classe A et 3 monocristaux, obtenus à partir de germes de classe B).

Ces résultats montrent que la qualité des cristaux élaborés avec ce profil de température est intrinsèquement limitée puisque les germes de meilleure qualité, qui sont généralement indispensables pour produire cristaux de haute qualité cristalline, conduisent en fait ici à des cristaux de qualité médiocre. Il est donc essentiel de limiter l'augmentation de la sursaturation au cours de la croissance pour diminuer la teneur en défauts des cristaux issus d'instabilités de croissance. Pour cela, une augmentation graduelle de la température est plus favorable. Le profil correspondant le plus simple est un profil de température linéaire.

2.2.2. Profil de température linéaire

Les croissances réalisées avec la *marche de température à 85°C* nous ont permis de déterminer que la solution est désaturée en 4 h de croissance (Figure 3-16). Nous avons donc réalisé les croissances suivantes en utilisant un profil de température linéaire allant de 65°C à 85°C en 4 h (au lieu de 25 min pour la *marche de température à 85°C*). En utilisant ce profil de température linéaire, appelée « profil linéaire de 4 h », aucune différence significative de bilan de cristallisation n'a été observée entre les germes contraints et non contraints (Figure 3-17).

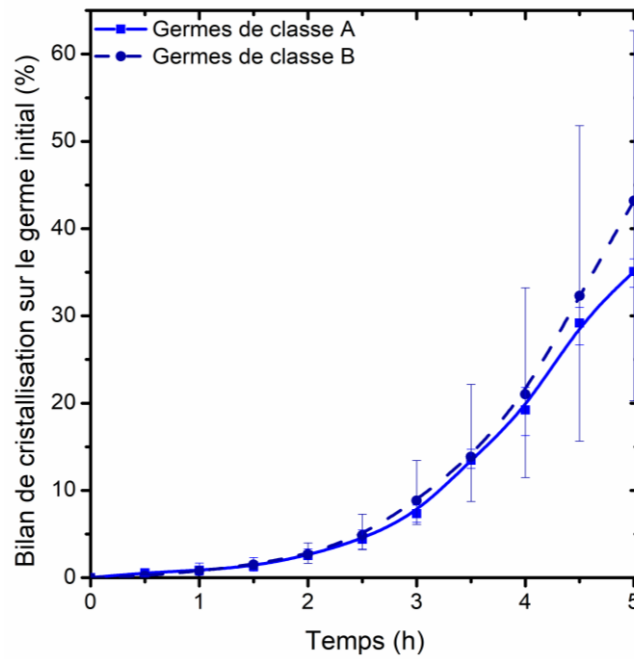


Figure 3-17. Bilan de cristallisation pour des croissances réalisées en utilisant le *profil linéaire de 4 h* à partir de germes de classes A et B (3 croissances pour chaque type de germes).

Cette figure indique clairement que, dans ces conditions, les vitesses de croissance ne sont plus déterminées par la désaturation de la solution mais plus favorablement par la sursaturation qui est régulée par le profil de température linéaire. Ainsi, la cinétique de croissance est indépendante de la qualité des germes et tous les cristaux obtenus sont monocristallins (Figure 3-18).

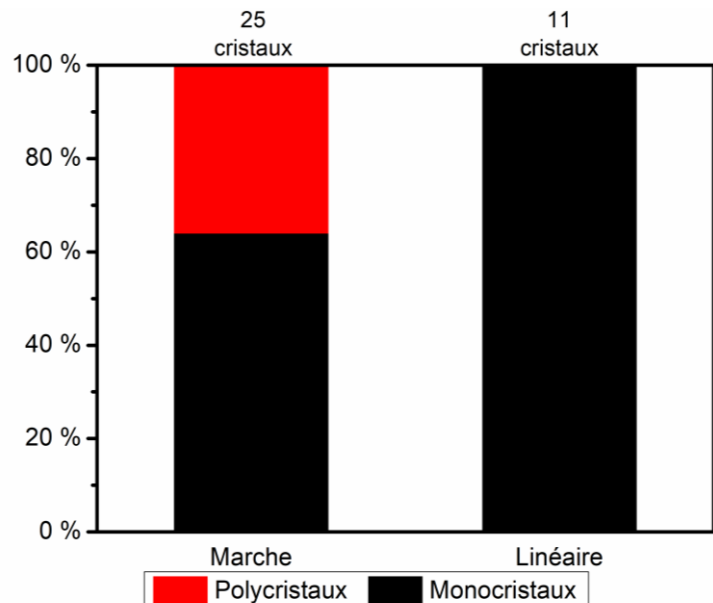


Figure 3-18. Répartition des cristaux obtenus en utilisant la *marche de température à 85°C* ou le *profil linéaire de 4 h*.

L'utilisation du *profil linéaire de 4 h* s'est accompagnée d'un gain en qualité et reproductibilité grâce à un meilleur contrôle de la cinétique de croissance. Afin d'améliorer davantage la qualité des cristaux élaborés, nous avons cherché à optimiser ce contrôle en utilisant un profil de température permettant une augmentation de la sursaturation encore plus graduelle qu'un profil linéaire.

2.3. Optimisation du profil de température sur la base des mécanismes de croissance

La procédure de croissance prédominante en solution est basée sur l'application d'une rampe de température constante à la solution pour générer l'état de sursaturation, qui est la force motrice de la croissance du cristal. Ce profil de température linéaire, bien que facile à mettre en œuvre, souffre de plusieurs limitations qui peuvent devenir assez critiques si l'on veut faire croître des cristaux de grandes dimensions et/ou à faible teneur en défauts cristallins. La première d'entre elles est la difficulté de maintenir une sursaturation constante tout au long de la croissance. C'est un point important car la sursaturation a un impact direct sur les mécanismes de croissance (structure d'agencement des marches atomiques, avancement des marches, incorporation d'impuretés, germination 2D, etc.),² et donc, en fin de compte, sur la qualité des cristaux obtenus.

La variation de la sursaturation peut provenir de plusieurs facteurs. Premièrement, l'évolution de la solubilité avec la température n'est généralement pas linéaire, mais une fonction exponentielle de l'inverse de la température (cf. chapitres 1 et 2). Par conséquent, la pente de la solubilité en fonction de la température est réduite lorsque la solubilité diminue. Ainsi, une même variation de température entraîne un écart à la courbe de solubilité plus faible, ce qui se traduit par une sursaturation appliquée plus faible. Par conséquent, lorsque les croissances de cristaux sont réalisées en utilisant un profil de température linéaire sur une large gamme de températures, la sursaturation et la vitesse de dépôt de masse associée diminuent en cours de croissance. En outre, au cours de la croissance, le nombre total de sites d'incorporation d'unités de croissance augmente avec l'expansion de l'interface cristal/solution. Ainsi, même si les mécanismes et la cinétique d'incorporation restent inchangés, les cristaux de plus grandes dimensions sont plus efficaces pour réduire la sursaturation (augmentation du dépôt de soluté). Cela contribue ainsi à réduire la sursaturation au fur et à mesure de la croissance. En conséquence, la croissance de cristaux de grandes dimensions à partir d'un profil linéaire peut non seulement prendre un temps excessif, mais aussi provoquer une variation importante de la sursaturation, qui peut réduire la qualité cristalline

En pratique, pour tenter de compenser ces effets, il est fréquent que la rampe de température linéaire soit réajustée plusieurs fois au cours d'une croissance. Une première approche consiste à chercher à maintenir un dépôt de masse constant. Elle est couramment utilisée dans les croissances en solution à haute température (méthodes de

flux), réalisées dans des fours, pour lesquelles la seule donnée accessible à l'expérimentateur est la masse du cristal.³ Une autre procédure d'ajustement de la rampe de température est utilisée pour les croissances à température proches de l'ambiante, où l'observation directe du cristal est possible. La rampe de température est alors modifiée pour essayer de maintenir constant le taux d'allongement du cristal dans une direction donnée.

Pour une croissance dans des conditions de croissance données, il peut être long et fastidieux d'optimiser de cette manière un profil de température. De plus, tout le travail d'optimisation doit être recommencé pour tout changement significatif des conditions expérimentales telles que le régime de convection ou la plage de température. Les réajustements par étapes à effectuer peuvent être déterminés s'ils sont calculés en prenant en compte à la fois la quantité de soluté en solution pouvant participer à la croissance (sursaturation) et la quantité de matière consommée par la croissance. Ainsi, la détermination des mécanismes de croissance mis en jeu et de leur cinétique peut permettre le calcul d'un profil de température non linéaire avant le début de la croissance. Ce faisant, ce profil calculé ne doit pas être uniquement basé sur des observations macroscopiques, mais doit plutôt viser à maintenir constants les mécanismes microscopiques d'incorporation des entités cristallisantes. C'est pourquoi, en fonction des mécanismes de croissance impliqués, d'autres paramètres que le gain de masse ou l'allongement du cristal doivent être maintenues constants.

Nous allons présenter dans la partie suivante une méthodologie permettant de calculer de tels profils de température non linéaires. Sur la base d'hypothèses de base et d'une description simplifiée des mécanismes de croissance, elle prend en considération plusieurs paramètres de la croissance (la courbe et pente de la solubilité ($s(T)$ et ds/dT), le volume de la solution, les dimensions du cristal) afin de n'avoir à optimiser qu'un seul paramètre associé à la cinétique de croissance.

2.3.1. Modélisation des modes de croissance et hypothèses simplificatrices

L'optimisation du profil de température doit viser à stabiliser les mécanismes de croissance (type et cinétique) afin de permettre la croissance de cristaux homogènes à faibles teneurs en défauts. Pour y parvenir, il est primordial d'éviter les variations incontrôlées de sursaturation. Le profil de température doit être calculé de manière à ce que la variation de température appliquée crée une sursaturation constante qui compense la désaturation de la solution par les cristaux en croissance. En d'autres termes, c'est un équilibre du bilan de masse qui doit être atteint. Le changement de solubilité associé à la variation de température agit comme une source d'entités cristallisantes, tandis que les cristaux en croissance les consomment. La consommation de soluté par les cristaux en croissance peut se faire suivant plusieurs mécanismes : croissance par spirale, par le biais de dislocations vis, à faible sursaturation, croissance par germination 2D à sursaturation intermédiaire, et enfin croissance rugueuse à très forte sursaturation. Les cinétiques de

croissance de ces mécanismes sont différentes et dépendent directement des conditions de croissance (sursaturation, température, impureté, etc.).² Pour notre approche, il n'est pas nécessaire de réaliser une détermination exhaustive de toutes ces cinétiques et de leur dépendance vis à vis des conditions de croissance. Cependant, pour maintenir l'équilibre du bilan de masse tout au long de la croissance, il faut considérer, pour chacun des mécanismes, comment un changement des dimensions du cristal affecte sa capacité à désaturer la solution. Si le mécanisme d'incorporation des entités cristallisantes est effectivement conservé avec les mêmes cinétiques à toutes les échelles, alors l'efficacité de désaturation d'un cristal à l'échelle macroscopique est proportionnelle au nombre de sites d'incorporation.

Pour les croissances rugueuses, tous les sites de la surface sont des sites d'incorporation et l'efficacité de désaturation d'un cristal sera proportionnelle à l'aire de sa surface. Pour les croissances par germination 2D, l'incorporation des entités cristallisantes est réalisée au niveau des marches de croissance unitaires que sont les bords des îlots formés par germination 2D sur la surface. Plus particulièrement, l'incorporation se fait au niveau des crans dans ces marches. En considérant constants la probabilité de germination 2D et le rayon critique associé, le nombre d'embryons 2D formés est proportionnel à l'aire de la surface du cristal. Par conséquent, le nombre, la longueur totale des marches de croissance et, en fin de compte, le nombre de crans dans ces marches (sites d'incorporation), sont tous proportionnels à l'aire de la surface du cristal. Ainsi, les efficacités des deux mécanismes de croissances rugueuses et de germination 2D sont proportionnels à l'aire de la surface des cristaux en croissance. Les taux de croissance associés sont différents, mais ils présentent le même type de dépendance par rapport aux dimensions des cristaux et seront donc considérés ensemble par la suite.

Pour la croissance par spirale, l'incorporation d'entités cristallisantes se produit au niveau des marches de croissance unitaires, comme pour les croissances par germination 2D. Toutefois, les sources des marches de croissance sont alors les dislocations vis qui émergent à la surface du cristal. Leur nombre peut généralement être considéré comme constant tout au long de la croissance si l'on conserve des conditions de croissance bien stabilisées. De plus, la distance moyenne entre les crans des marches de croissance sera également constante. Ainsi, le nombre de sites d'incorporation pour une croissance spirale est proportionnel à la longueur des marches qui s'enroulent en spirale autour des sources de dislocations. Si l'on considère une spirale conique d'Archimède couvrant une face de croissance, la base du cône qui supporte la spirale (dôme de croissance) présente alors un rayon correspondant à la largeur de cette face. La hauteur du cône et la périodicité de la spirale (distance entre les boucles ou taille des terrasses entre les marches) sont négligeables par rapport à ce rayon. Cela permet de simplifier l'expression de la longueur de l'arc de la spirale conique qui devient proportionnelle au rayon du cône, c'est-à-dire à la largeur de la face. Ainsi, dans le cas d'une croissance spirale, le nombre total de sites

d'incorporation sur toutes les faces dépend de la largeur des faces, c'est à dire d'une dimension linéaire du cristal.

La vitesse de dépôt de masse (soluté) étant proportionnelle au nombre de sites d'incorporation, nous considérerons donc dans la suite trois modes distincts pour le maintien de l'équilibre du bilan de masse : vitesse de dépôt de masse constante, vitesse de dépôt de masse proportionnelle à l'aire de la surface du cristal dans le cas de croissances par germination 2D et croissance rugueuse, et enfin vitesse de dépôt de masse proportionnelle à une dimension linéaire du cristal pour les croissances par spirale.

Afin de calculer les profils de température correspondant à ces trois modes de croissance, nous avons fait plusieurs hypothèses simplificatrices. Premièrement, la solubilité (en g/mL de solution) sera considérée comme non linéaire et suivant la loi déjà présentée au chapitre précédent :

$$s(T) = A \cdot e^{\frac{B}{T}}$$

avec A et B des constantes, et T la température en kelvin.

On considérera que le bilan de cristallisation sera constant tout au long de la croissance. Ainsi, le terme « source » du bilan de masse du soluté est directement relié à la solubilité. La masse de soluté disponible pour les cristaux en croissance peut alors être exprimée à tout instant, t, par :

$$m_{\text{soluté}}(t) = A \cdot V_s \cdot \left(\exp\left(\frac{B}{T_0}\right) - \exp\left(\frac{B}{T(t)}\right) \right) \quad 3-1$$

Avec V_s le volume de la solution, $T(t)$ la température de la solution à l'instant t, et T_0 la température initiale pour cette croissance. T_0 diffère de la température d'équilibre initiale de la solution $T_{\text{éq}}$ de façon à créer la sursaturation initiale entraînant la cristallisation. En d'autres termes, cette hypothèse suppose que la croissance se déroulera suivant une courbe parallèle à la courbe de solubilité, décalée de $C(T_0) - s(T_0)$, avec $C(T_0)$ la concentration en soluté et $s(T_0)$ la solubilité à T_0 .

Comme nous l'avons vu, à chaque mécanisme de croissance est associé une vitesse de dépôt de masse (modes) différente, proportionnelle soit à l'aire de la surface ou à la longueur linéaire du cristal. Afin d'unifier ces différents cas, on considérera que, dans la gamme de température d'une croissance, les cristaux croissent de manière homothétique. Dans la plupart des cas, cette hypothèse est vérifiée. Selon le mode de croissance, la quantité d'intérêt est l'évolution dans le temps du volume V_c du cristal, de l'aire de sa surface A_c , ou d'une de ses dimensions linéaires L. Cette hypothèse d'homothétie permet d'établir des relations simples entre ces quantités. En premier lieu, la largeur de n'importe quelle face (hkl) du cristal sera à tout instant, t, proportionnelle à n'importe quelle dimension linéaire caractéristique du cristal $L(t)$, choisie dans une orientation spécifique (largeur, hauteur, etc.) :

$$L_{hkl}(t) = \beta_l^{hkl} \cdot L(t)$$

En second lieu l'aire de la surface et le volume du cristal seront à tout instant t proportionnelles à la dimension linéaire $L(t)$ choisie :

$$A_c(t) = \beta_a \cdot L(t)^2 \quad 3-2$$

$$V_c(t) = \beta_v \cdot L(t)^3 \quad 3-3$$

Comme la croissance est considérée comme homothétique, β_1^{hkl} , β_a , et β_v sont des constantes qui dépendent de la dimension linéaire caractéristique choisie ($L(t)$) et qui peuvent être déterminées à partir de la facies du cristal. Ces constantes sont un moyen facile de prendre en compte la facies du cristal et sa modification éventuelle suite à un changement de solvant, de gamme de température, d'additifs, etc.

2.3.2. Les trois modes de croissance, solution unifiée

Si, dans le bilan de masse, on considère le côté consommation de soluté, trois modes de croissance peuvent être mis en jeu. Pour chacun d'eux, la vitesse de dépôt de masse est proportionnelle au nombre de sites d'incorporation.

2.3.2.1. Vitesse de dépôt de masse constante

Une vitesse de dépôt de masse constante est le mode de croissance le plus simple à exprimer mathématiquement, dans le sens où il considère un nombre de sites d'incorporation constant tout au long de la croissance. La masse d'un cristal en croissance augmente alors de façon linéaire avec le temps :

$$\frac{dm}{dt}(t) = \kappa$$

Pour ce qui suit, il est intéressant de noter que, puisque la croissance est homothétique, cette équation peut être réécrite en utilisant l'équation 3-3 :

$$\frac{dL^3}{dt}(t) = \alpha_3$$

Avec α_3 un paramètre lié à la vitesse de dépôt de masse κ par :

$$\alpha_3 = \frac{\kappa}{\rho \cdot \beta_v}$$

Ici, ρ est la masse volumique du cristal, considérée comme constante sur la plage de température de la croissance.

2.3.2.2. Croissance par germination 2D et croissance rugueuse

Pour une croissance par germination 2D ou une croissance rugueuse, le nombre de sites d'incorporation, et donc la vitesse de dépôt de masse, sont proportionnels à l'aire de la surface du cristal :

$$\frac{dm}{dt} = \varepsilon \cdot L^2(t)$$

Le paramètre ε , comprend à la fois la proportionnalité du nombre de sites d'incorporation à L et le taux d'incorporation sur les sites. Si le mécanisme de croissance est stationnaire,

alors ces deux quantités sont constantes sur toutes les faces du cristal, il en est donc de même pour le paramètre global ε . On notera que ce paramètre dépend non seulement des conditions de croissance, mais aussi du mécanisme de croissance mis en jeu (2D ou rugueux). De la même manière, cette équation peut être réécrite comme suit :

$$\frac{dL}{dt}(t) = \alpha_1$$

Avec

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon}{3\rho \cdot \beta_v}$$

Ainsi, les croissances par germination 2D et les croissances rugueuses peuvent être considérées comme des modes de croissance avec un taux d'allongement constant α_1 des cristaux.

Ce résultat semble corroborer la pratique, mentionnée plus haut, selon laquelle les croissances en solution sont réalisées en s'efforçant de maintenir le taux d'allongement du cristal constant. On notera toutefois une différence de taille. Dans la quasi-totalité de ces croissances, les sursaturations appliquées sont faibles et ne mettent pas en jeu les croissances par germination 2D ou rugueuse qui nous ont conduit à l'allongement constant. Elles correspondent généralement à une croissance par spirale. Ainsi, si les croissances réalisées en essayant de maintenir l'allongement du cristal constant correspondent en fait à des croissances par spirale, le mécanisme de croissance n'étant pas le bon, la croissance semble ralentir à l'échelle macroscopique, alors que ce n'est pas le cas à l'échelle microscopique. Dans ce cas, forcer un allongement constant implique d'accélérer la croissance à l'échelle microscopique, ce qui peut favoriser la formation de défauts cristallins. On veillera donc à réserver ce critère d'allongement constant aux croissances réalisées à des sursaturations suffisamment élevées pour correspondre à des croissances rugueuses ou par germination 2D.

2.3.2.3. Croissance spirale

Pour une croissance par spirale, le nombre de sites d'incorporation est proportionnel à la largeur L_{hkl} des faces. Ces dernières étant toutes, à tout instant proportionnel à la dimension caractéristique choisie $L(t)$, la vitesse de dépôt de masse globale sera également proportionnelle à cette dimension caractéristique :

$$\frac{dm}{dt} = \varepsilon' \cdot L(t)$$

Le paramètre ε' a la même signification physique que ε . Ici aussi, cette équation peut être réécrite comme suit :

$$\frac{dm}{dt} = \rho \cdot \beta_v \frac{dL^3}{dt} = \varepsilon' \cdot L(t)$$

D'où :

$$\frac{dL^2}{dt}(t) = \alpha_2$$

Avec

$$\alpha_2 = \frac{2 \cdot \varepsilon'}{3\rho \cdot \beta_v}$$

Les croissances par spirale peuvent donc être considérées comme des croissances qui se déroulent avec une augmentation constante de l'aire de la surface des cristaux. En utilisant l'équation 3-2, la vitesse de l'expansion de cette aire est donnée par :

$$\beta_a \cdot \alpha_2$$

2.3.2.4. Solution unifiée

Nous avons vu dans la sous-partie précédente que les trois modes de croissance considérés pouvaient tous être réduits à des équations différentielles de la forme :

$$\frac{dL^n}{dt}(t) = \alpha_n$$

Avec l'entier n prenant une valeur spécifique pour chaque mode : n = 1 (croissances par germination 2D ou rugueuse), n = 2 (croissance par spirale) et n = 3 (vitesse de dépôt de masse constante).

Après intégration, cette équation devient :

$$L(t) = (L_o^n + \alpha_n \cdot t)^{\frac{1}{n}} \quad 3-4$$

La masse du cristal en croissance peut alors être exprimée à partir de l'équation 3-3 :

$$m(t) = \rho \cdot \beta_v \cdot (L_o^n + \alpha_n \cdot t)^{\frac{3}{n}} \quad 3-5$$

Cette masse inclus une masse initiale : $m_o = \rho \cdot \beta_v \cdot L_o^3$, correspondant à la masse de cristal à partir de laquelle la croissance homothétique commence au début du profil de température.

Enfin, le bilan de masse sera maintenu à l'équilibre à tout instant de la croissance si la masse cristallisée $m(t) - m_o$ est égale à la masse mise à la disposition des cristaux par la variation de température (équation 3-1) :

$$\rho \cdot \beta_v \cdot (L_o^n + \alpha_n \cdot t)^{\frac{3}{n}} - m_o = A \cdot V_s \cdot \left(e^{\frac{B}{T_o}} - e^{\frac{B}{T(t)}} \right)$$

D'où le profil de température généralisé :

$$T(t) = \frac{B}{\ln \left[\frac{\rho \cdot \beta_v}{A \cdot V_s} \cdot (L_o^3 - (L_o^n + \alpha_n \cdot t)^{\frac{3}{n}}) + e^{\frac{B}{T_o}} \right]} \quad 3-6$$

Dans ce qui suit, les profils de température calculés à partir de cette équation seront appelés *profils adaptatifs* et le mode de croissance mis en jeu sera indiqué par la valeur de n. L'utilisation de l'équation 3-6 ne nécessite que des connaissances minimales du système soluté/solvant.

1. La courbe de solubilité (paramètres A et B).
2. La masse volumique ρ du cristal.

3. Le faciès du cristal, pour relier son volume à sa dimension caractéristique L (paramètre β_v). Des approximations acceptables de β_v peuvent être obtenues en réduisant le faciès du cristal à un prisme, une pyramide, etc.

Les autres paramètres sont spécifiques à chaque expérience de croissance : le volume de solution (V_s), la température initiale de la solution (T_0) et la dimension caractéristique du germe introduit dans la solution selon l'orientation choisie (L_0). Si plusieurs germes sont utilisés, L_0 devient la moyenne de leurs dimensions caractéristiques, tandis que V_s est le volume de la solution divisé par le nombre de germes.

Enfin, un mode de croissance ayant été sélectionné (paramètre n) en accord avec le mécanisme de croissance mis en jeu, le seul paramètre restant à optimiser est le paramètre α_n , associé à la cinétique de croissance. Cette réduction de paramètres ajustables représente un avantage majeur, rendant l'optimisation des conditions de croissance beaucoup plus simple et rapide.

L'optimisation du paramètre α_n pour produire des monocristaux à faible teneur en défauts cristallins nécessite de conduire plusieurs expériences à différentes valeurs de α_n . Ce processus peut être accéléré, par la détermination conjointe de la vitesse de dépôt de masse (suivi de la croissance par prise d'images) et de la qualité cristalline des cristaux.

Pour illustrer notre propos, considérons un cristal obtenu avec un profil de température linéaire. Ce type de profil de température ne correspond à aucun mécanisme de croissance et ne prend pas en considération la non-linéarité de la solubilité ou le changement des dimensions du cristal. Ainsi, la sursaturation ne sera pas constante et le cristal poussera avec des cinétiques différentes tout au long de la croissance. Pour un mode de croissance donné (n), cela correspondra à plusieurs valeurs de α_n qui seront ainsi couvertes pendant cette croissance. Le suivi des croissances donne accès à $L(t)$, et éventuellement $m(t)$, tout au long de la croissance. D'autre part, la caractérisation de la qualité cristalline permet de localiser des portions du volume du cristal aux plus faibles teneurs en défauts cristallins. On peut ainsi identifier la période de temps, entre t_1 et t_2 , la plus favorable, où la croissance s'est déroulée avec la plus faible génération de défauts cristallins. De plus, à partir de ces premiers monocristaux, l'observation de la microtopographie des faces naturelles permet d'identifier le mécanisme de croissance impliqué, et ainsi de sélectionner le mode de croissance n approprié. En utilisant l'équation 3-4, on peut alors déterminer une valeur moyenne de coefficient cinétique α_n conduisant à la plus faible quantité de défauts sur l'intervalle de temps correspondant :

$$\alpha_n = \frac{L^n(t_2) - L^n(t_1)}{t_2 - t_1} \quad 3-7$$

Cette première valeur de α_n peut ensuite être optimisée par le suivi de quelques croissances, afin de vérifier que la sursaturation reste relativement constante. En couplant cela avec la caractérisation de la qualité cristalline des cristaux, on peut déterminer si la sursaturation maintenue constante est bien la plus favorable.

Cette méthodologie d'optimisation de la croissance par utilisation de profils de température adaptatifs a été utilisée pour la croissance de MAPbBr₃ dans le DMF. La flexibilité de cette approche a ensuite été mise à l'épreuve en passant à la croissance de monocristaux de MAPbBr₃ dans des conditions radicalement différentes : changement de régime de convection, changement de solvant (H₂O/HBr et solubilité associée), plage de température, volume de solution et nombre de germes.

2.3.3. Exemples de profils de température adaptatif et effets des différents paramètres

Le calcul d'un profil de température à partir de l'équation 3-6 nécessite de connaître plusieurs paramètres. Dans le cas de la croissance du MAPbBr₃ dans le DMF présentée jusqu'ici, la solubilité (déterminée au chapitre 2) correspond aux paramètres $A = 2,23 \cdot 10^{-3}$ g/mL de solvant et $B = 1780$ K. Le groupe d'espace de MAPbBr₃ est Pm-3m.^{1,4} Ainsi, d'après nos affinements de paramètres de maille à partir des diffractogrammes de rayons X présentés au chapitre 2 ($a = 5,93$ Å), nous avons déterminé la densité de MAPbBr₃ : $\rho = 3,82$ g/cm³. Dans le DMF, les cristaux de MAPbBr₃ ont un faciès cubique, de sorte qu'un cristal croissant sur un substrat correspond à un demi-cube. En choisissant le côté du cube comme dimension linéaire caractéristique L , on obtient à partir des équations 3-2 et 3-3 : $\beta_v = \frac{1}{2}$ ($V_c = \frac{1}{2} \cdot \text{volume cube} = \frac{1}{2} \cdot L^3$) et $\beta_a = 3$ ($A_c = \frac{1}{2} \cdot \text{aire surface cube} = \frac{1}{2} \cdot (6 \cdot L^2)$). Ensuite les conditions expérimentales fournies dans les parties 1.1 et 2.1.4 donnent $V_s = 5$ mL, $T_{\text{éq}} = 58,3^\circ\text{C}$ et $T_0 = 65,0^\circ\text{C}$. Sur la base de ces paramètres, en considérant un germe de dimension caractéristique initiale $L_0 = 1,00$ mm, plusieurs profils de température ont été calculés et sont présentés ci-dessous afin d'illustrer l'effet du mode de croissance n et du paramètre cinétique associé α_n .

Une comparaison entre les différents modes de croissance n'est pas directe car les paramètres cinétiques associés α_n n'ont pas la même signification physique. Une comparaison peut néanmoins être faite si l'on considère des profils avec des vitesses de dépôt de masse identiques aux premiers instants de la croissance sur un germe de mêmes dimensions. Nous pouvons alors calculer les paramètres cinétiques α_n associés à la même cinétique de croissance initiale. Plus précisément, nous avons considéré, pour tous les modes de croissance n , un dépôt de 1 mg dans la première heure sur un germe de 1 mm de côté ($L_0 = 1$ mm). Les paramètres α_n correspondants ont été calculés pour chaque mode de croissance n en utilisant l'équation 3-7 avec $t_2 - t_1 = 1$ h, $L_1 = L_0 = 1$ mm et $L(t_2)$ déterminé à partir de $m_0 + 1$ mg et sur la base de l'équation 3-3. Le paramètre cinétique prend alors les valeurs suivantes :

- $n = 1$ (croissance par germination 2D ou croissance rugueuse), $\alpha_1 = 1,51 \cdot 10^{-1}$ mm/h
- $n = 2$ (croissance spirale) $\alpha_2 = 3,24 \cdot 10^{-1}$ mm²/h

- $n = 3$ (dépôt de masse constant), $\alpha_3 = 5,24 \cdot 10^{-1} \text{ mm}^3/\text{h}$.

La Figure 3-19 présente les profils de température résultants calculés pour les trois modes de croissance ainsi qu'un profil de température linéaire ($dT/dt = 2,96 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C/h}$), tous ayant la même vitesse initiale de dépôt de masse.

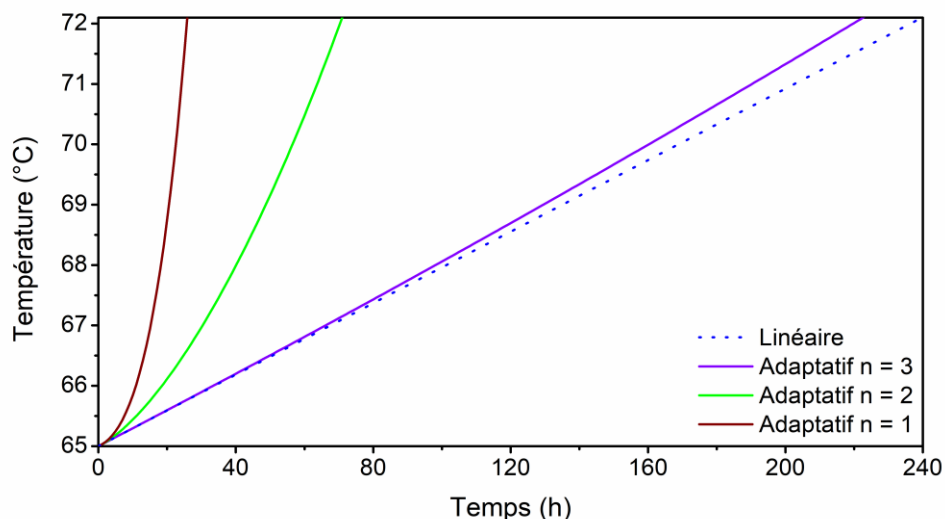


Figure 3-19. Profils de température avec la même cinétique initiale de dépôt de masse (1 mg déposé en 1 h sur un germe de 1 mm de côté).

Cette figure montre les différences entre les modes de croissance et comment le profil de température adapté à chacun d'eux s'écarte d'un profil de température linéaire. L'écart est relativement modéré pour le mode de croissance à vitesse de dépôt de masse constante ($n = 3$), mais il est très important pour les deux autres modes de croissance, qui sont dérivés de mécanismes de croissance réels. Ces écarts sont amplifiés dans le cas présent par la solubilité très élevée et la très forte évolution de pente de la courbe solubilité-température du MAPbBr_3 dans le DMF. Cette figure montre que, si un profil de température linéaire peut conduire à des cristaux à faible teneur en défauts cristallins,⁵ il est loin de stabiliser les mécanismes de croissance au niveau microscopique. Ainsi, en utilisant un profil de température adaptatif avec un paramètre cinétique α_n optimisé, on peut s'attendre à une amélioration substantielle de la qualité cristalline des cristaux.

La Figure 3-20 présente les évolutions qui seraient attendues de la dimension caractéristique du cristal en croissance, $L(t)$, résultant des différents profils de température de la Figure 3-19.

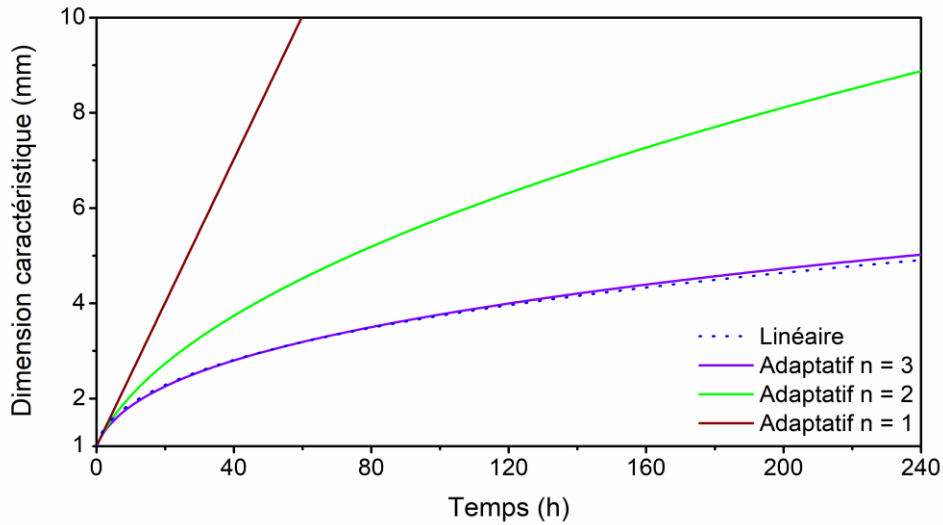


Figure 3-20. Evolution de la dimension caractéristique du cristal choisie pour les différents profils de température présentés à la Figure 3-19.

Comme on pouvait s'y attendre, la croissance du cristal par germination 2D ou croissance rugueuse (en marron) serait beaucoup plus rapide que pour les autres modes de croissance. Il y a également une différence significative entre l'évolution de la dimension caractéristique du cristal calculée pour la croissance par spirale (en vert) par rapport à celle correspondant à un profil de température linéaire (en pointillés bleu). La majorité des croissances en solution impliquent de faibles sursaturations et le mécanisme de croissance mis en jeu est le mode par spirale (courbe verte), alors que c'est le plus souvent un profil de température linéaire qui est utilisé (pointillés bleus). Cette figure illustre ainsi un avantage supplémentaire des profils de température adaptatifs : ils permettent d'obtenir des monocristaux de plus grandes dimensions en une durée plus courte.

La figure suivante montre l'effet de la variation des paramètres α_n , L_0 , et V_s sur les profils de température dans le cas de croissance par spirale, $n = 2$:

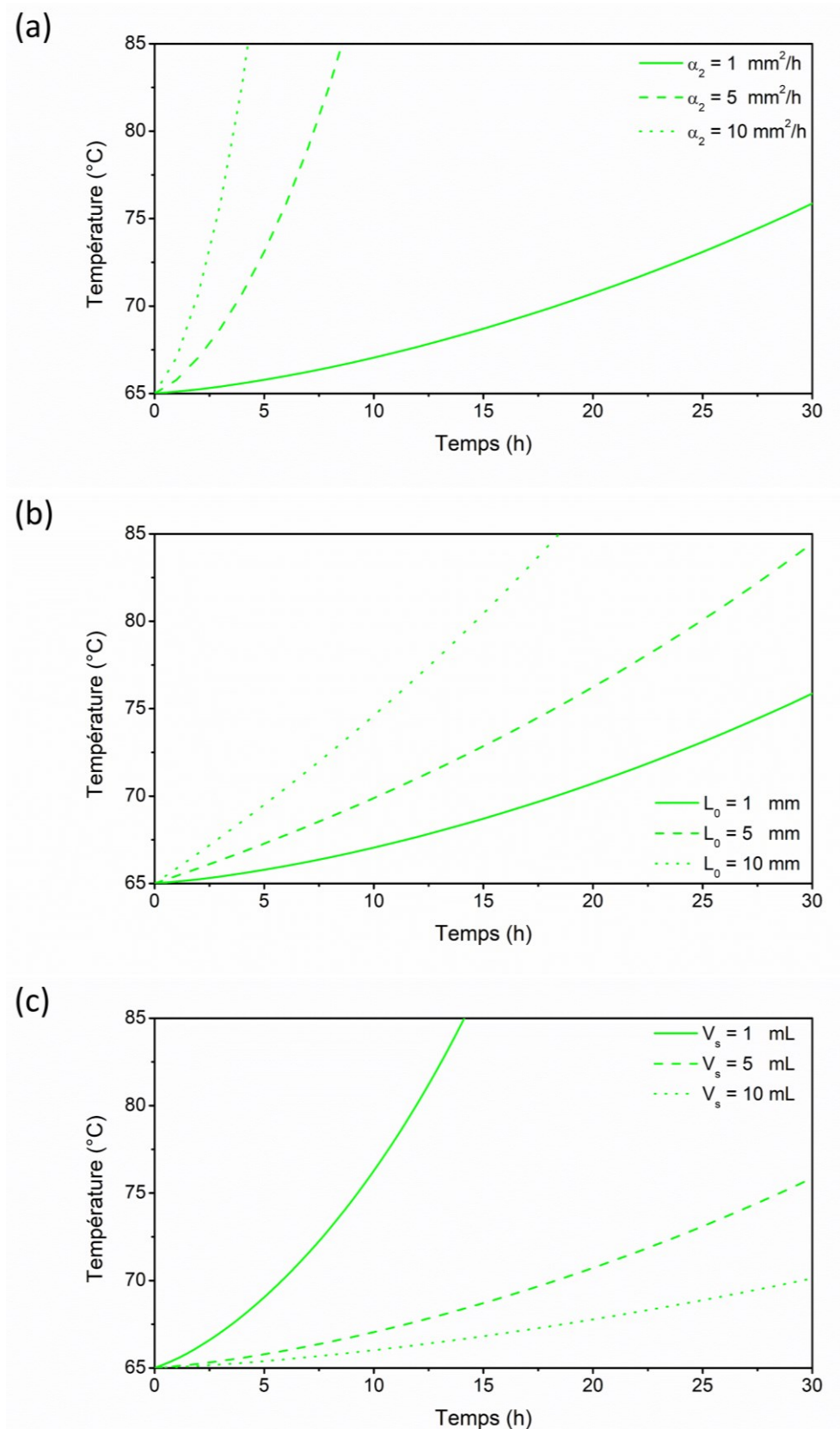


Figure 3-21. Profils de températures adaptatifs calculés (a) pour différents paramètres cinétiques, (b) pour différentes dimensions caractéristiques de germe, avec $\alpha_2 = 1 \text{ mm}^2/\text{h}$, et (c) pour différents volumes de solution, avec $\alpha_2 = 1 \text{ mm}^2/\text{h}$.

Cette figure montre qu'une augmentation du paramètre cinétique (α_2) ou de la dimension caractéristique initiale des germes (L_0) conduit à des profils de température adaptatifs plus abrupts, l'effet de α_2 étant plus marqué. Il en est de même pour une diminution du volume de solution. Ces différences sont les mêmes pour les autres modes de croissance, à l'exception de la dimension caractéristique du germe, qui n'a aucun effet sur les profils de température pour $n = 3$, le nombre de site d'incorporation étant supposé constant.

2.3.4. Premier profil adaptatif utilisé pour réaliser des croissances dans le DMF

Le premier profil de température adaptatif utilisé pour réaliser des croissances dans le DMF a dû tenir compte d'une limitation forte sur la gamme de paramètre cinétique envisageable suite à nos observations sur la germination parasite dans les solutions de croissance. En l'absence de cristaux de MAPbBr₃, la germination peut apparaître (temps d'induction) 12 h après que la solution de croissance soit chauffée à 85°C (avec son ménisque air/solution aligné avec le ménisque air/huile, cf. partie 2.1.3). Nous avons proposé au chapitre 2 que la germination en l'absence de cristaux de MAPbBr₃ pouvait être inhibée par la désagrégation des espèces cristallisantes engendrée par la très forte sous-saturation des solutions préparées à température ambiante et/ou par les espèces dissoutes en solution. Or, nous avons remarqué que le temps d'induction de la germination spontanée était considérablement réduit lorsqu'un germe de MAPbBr₃ était présent dans la solution (germination secondaire). En particulier, les premiers cristaux parasites apparaissent en moins de 4 h de croissance pour plus de 70 % des croissances réalisées en utilisant la *marche de température à 85°C*, et 30 % en utilisant le *profil linéaire de 4 h*. Le temps d'induction relativement grand dont bénéficiaient les croissances nonensemencées est significativement réduit à quelques heures par la germination secondaire du fait de la présence de germes de MAPbBr₃. Le problème de cette germination secondaire parasite est non seulement de réduire le bilan de cristallisation du monocristal que l'on veut obtenir, mais également de gêner sa croissance, pouvant aller jusqu'à la coalescence de cristaux parasites avec lui.

Pour choisir le paramètre n du profil adaptatif, nous avons observé la face supérieure de chaque monocristal élaboré avec la *marche de température à 85°C* et le *profil linéaire de 4 h* à l'aide d'un profilomètre optique Bruker Contour GT. Sur chaque face, des dômes de croissance, caractéristiques d'une croissance par spirale, ont été mis en évidence (Figure 3-22).

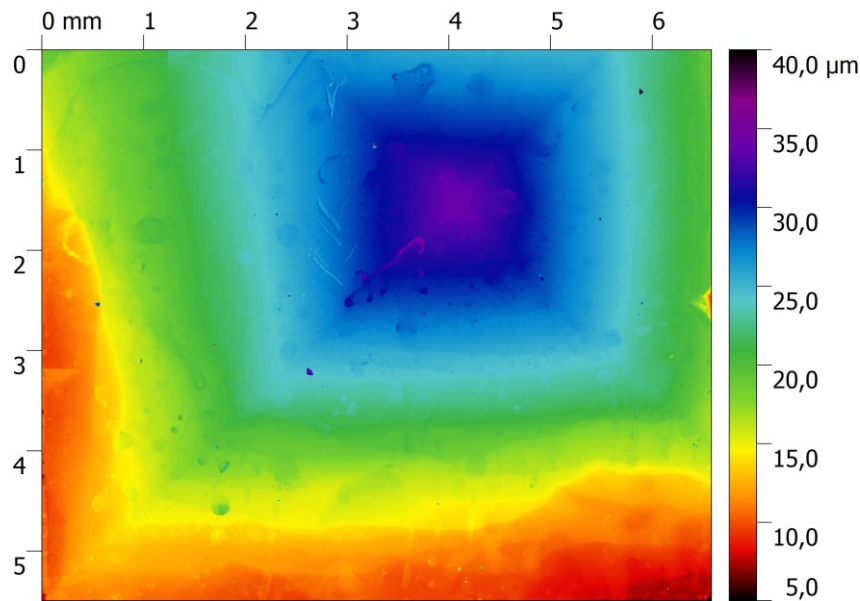


Figure 3-22. Dôme de croissance sur la face supérieure du cristal.

Ces premières observations nous ont permis de calculer un premier profil adaptatif, appelé « profil adaptatif de 4 h » (en vert, Figure 3-23), à partir de l'équation 3-6 avec $\beta_v = \frac{1}{2}$, $n = 2$, et $\alpha_2 = 11 \text{ mm}^2/\text{h}$. Comme introduit plus haut, la valeur de β_v vient du fait que les germes de MAPbBr_3 à la facies cubique dans le DMF sont fixés sur un substrat de Si, conduisant ainsi à la croissance d'un demi-cube. Le mode de croissance ($n = 2$) a été choisi du fait du mécanisme de croissance par spirale préalablement observé. Le paramètre cinétique $\alpha_2 = 11 \text{ mm}^2/\text{h}$ a été calculé à partir de l'équation 3-7 pour que le profil adaptatif dure 4 h. Pour ce faire, nous avons pris $t_2 - t_1 = 4 \text{ h}$, $L_1 = L_0 = 1 \text{ mm}$, et $L_2 = 6,6 \text{ mm}$ (dimension du cristal attendue pour une sursaturation de la solution constante durant toute la croissance).

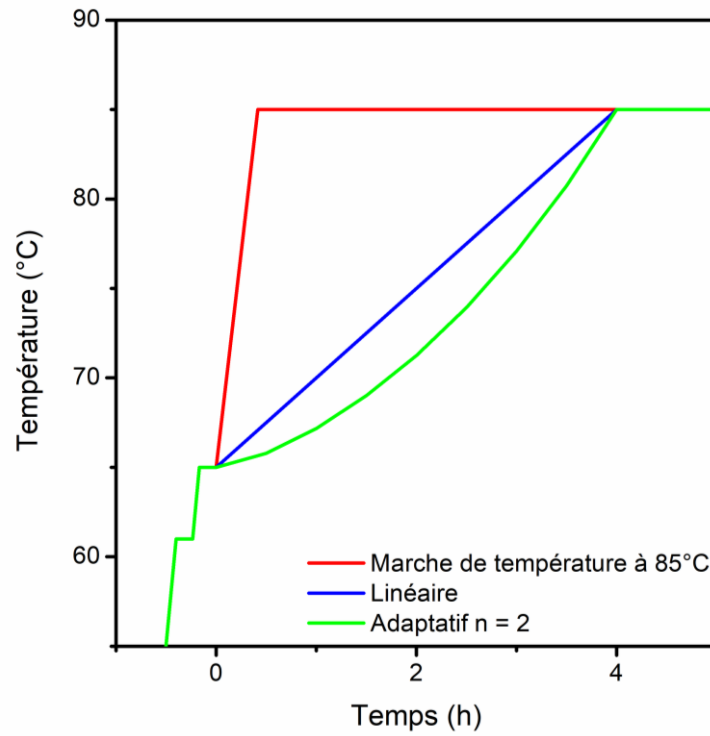


Figure 3-23. *Profil adaptatif de 4 h comparé à la marche de température à 85°C et au profil linéaire de 4 h.*

De la même manière que pour le *profil linéaire de 4 h*, le *profil adaptatif de 4 h* a permis la croissance systématique d'un monocristal, et sans aucune différence majeure de bilan de cristallisation entre germes contraints (classe B) et non contraints (classe A, Figure 3-24).

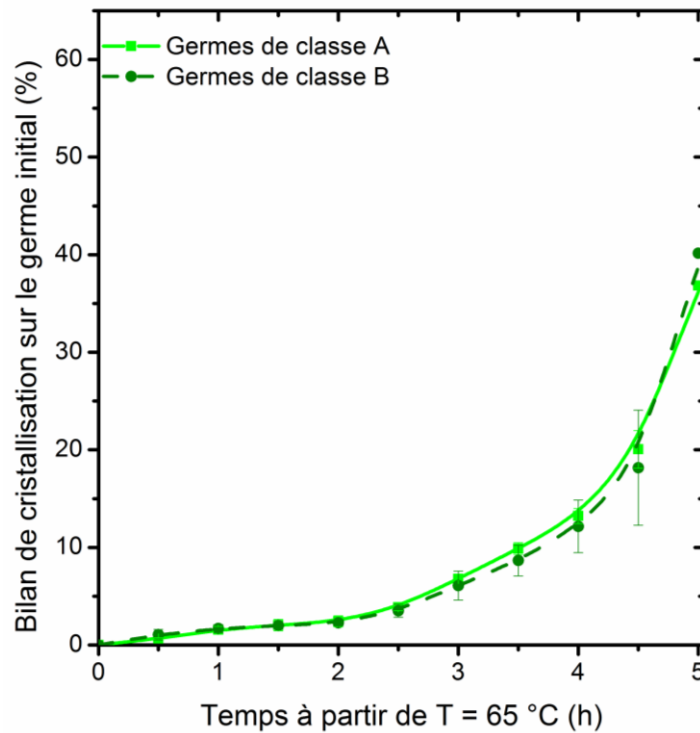


Figure 3-24. Bilan de cristallisation pour des germes de classes A et B obtenus avec le *profil adaptatif de 4 h* (4 cristaux élaborés à partir de germes de classe A, et 2 à partir de germes de classe B).

2.4. Comparaison des trois profils de température utilisés pour les croissances dans le DMF

2.4.1. Sursaturation en solution

La motivation pour l'utilisation de *profils adaptatifs* était la réalisation de croissance à sursaturation aussi constante que possible. Ainsi, la Figure 3-25 compare l'évolution de la sursaturation relative durant les croissances réalisées en utilisant les trois profils de température de la Figure 3-23.

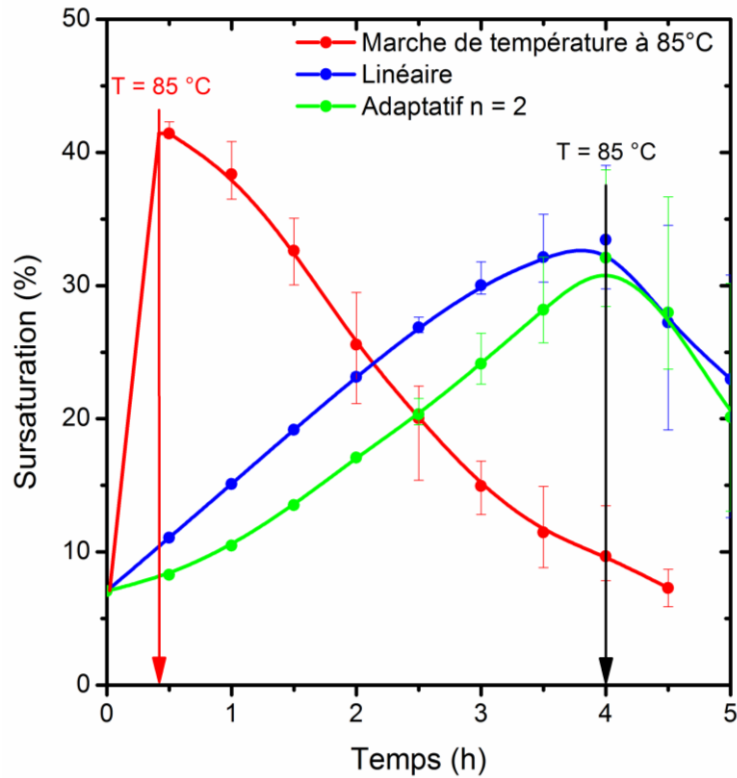


Figure 3-25. Sursaturation relative en fonction du temps de croissance.

Cette figure montre que la sursaturation relative maximale est réduite de 10 % pour les profils de température linéaire et adaptatif. C'est une conséquence de l'utilisation d'un profil de température plus progressif qu'une *marche de température à 85°C*. Cette figure montre également que la sursaturation pendant une croissance réalisée en utilisant le *profil adaptatif de 4 h* est inférieure à celle en utilisant le *profil linéaire de 4 h*. Nous verrons au chapitre 4 le gain en qualité cristalline apporté par le *profil adaptatif de 4 h* par rapport au *profil linéaire de 4 h*.

Toutefois, ce premier profil de température adaptatif n'est pas optimisé car, s'il réduit la variation de sursaturation, elle reste élevée. Nous avons ainsi cherché à optimiser le paramètre cinétique α_2 afin de réaliser des croissances à sursaturation constante.

Comme indique précédemment, les croissances réalisées à température constante de 85°C se déroulent sur une large gamme de sursaturation (7-40 %). Elles permettent ainsi de déterminer le paramètre cinétique α_2 en fonction de la sursaturation seule (Figure 3-26).

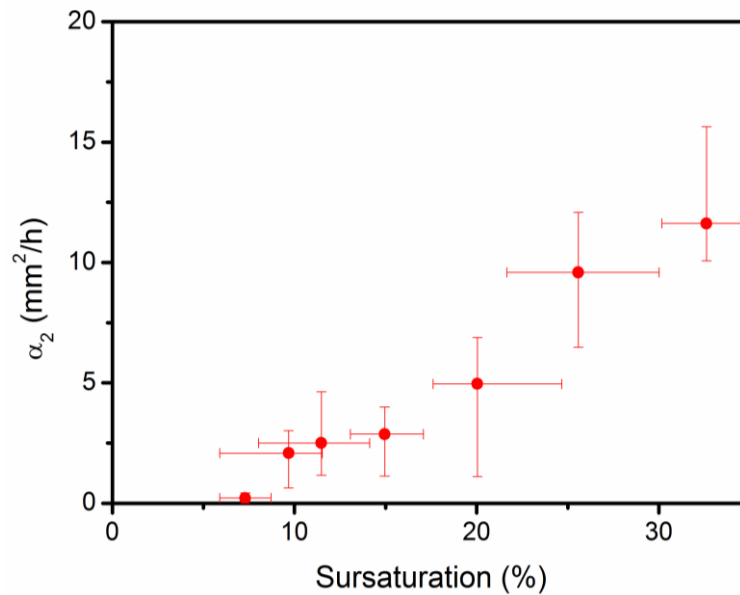


Figure 3-26. Evolution du paramètre cinétique α_2 en fonction de la sursaturation à 85°C.

On voit sur la figure obtenue qu'il n'y a pas de croissance notable en dessous de 7 % de sursaturation. La sursaturation initiale à maintenir constante est de 7 %, ce qui correspondrait à un paramètre cinétique de moins de 2,5 mm²/h. Néanmoins, le profil de température correspondant aurait alors une durée totale de plus de 16 h, ce qui est nettement supérieur au temps d'induction de moins de 4 h observé. Afin de d'éviter au mieux la germination, nous avons choisi un paramètre cinétique plus élevé, $\alpha_2 = 4,4$ mm²/h, de manière à avoir un compromis entre croissance à faible variation de sursaturation et une croissance de 10 h pour limiter la probabilité de germination.

La Figure 3-27 montre le profil de température calculé à partir de ce paramètre cinétique, ainsi que l'évolution de la sursaturation relative observée au cours d'une croissance correspondante.

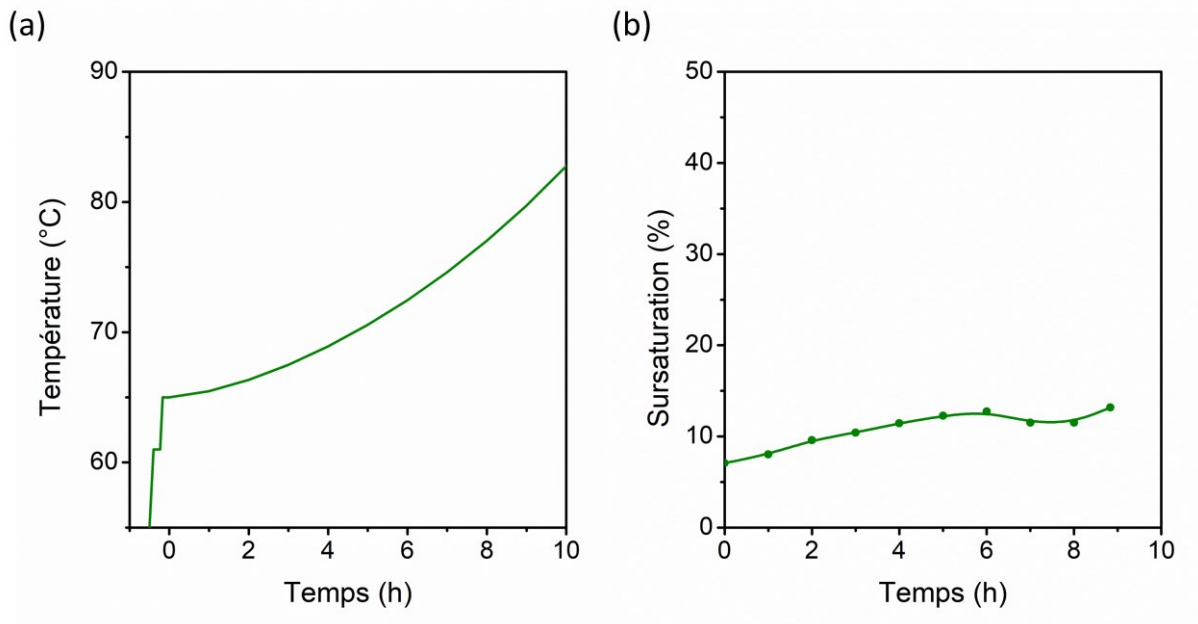


Figure 3-27. (a) Profil de température adaptatif $n = 2$ à $\alpha_2 = 4,4 \text{ mm}^2/\text{h}$ et (b) sursaturation relative associée au cours d'une croissance.

On voit que ce profil de température a effectivement permis de réduire drastiquement la variation de sursaturation : elle part de 7 % et ne dépasse pas 13 %. Cette valeur maximale est bien inférieure aux 32 % atteints avec le *profil adaptatif de 4 h* (cf. Figure 3-25). Notre modèle de calcul de profil de température nous a donc rapidement permis de réaliser des croissances à faible variation de sursaturation, ce qui est favorable à la croissance de cristaux à faible teneur en défauts cristallins. La bonne concordance entre la sursaturation atteinte lors de cette croissance et la valeur correspondant au α_2 imposé (entre 15 et 20 %, Figure 3-26) nous conduit à croire que, si la germination parasite ne limitait pas la durée des croissances, l'utilisation du α_2 correspondant exactement à la sursaturation initiale permettrait de conduire ces croissances à sursaturation quasiment constante de 65 à 85°C. Il est d'ailleurs important de noter que, même pour cette croissance à plus faible sursaturation, la germination a été observée en moins de 4 h.

2.4.2. Particularité de la croissance de MAPbBr₃ dans le DMF

Au cours des différentes croissances de MAPbBr₃ dans le DMF, un aspect non conventionnel est apparu. La cinétique de croissance semble se réduire brutalement en fin de croissance sans une réduction correspondante de la sursaturation. Pour comprendre cela, nous avons utilisé le suivi des cinétiques de croissances. Ainsi, la Figure 3-28 trace l'évolution du paramètre $\alpha_2 = \frac{\Delta L^2}{\Delta t}$ et du bilan de cristallisation moyens au cours des croissances utilisant le *profil linéaire de 4 h*.

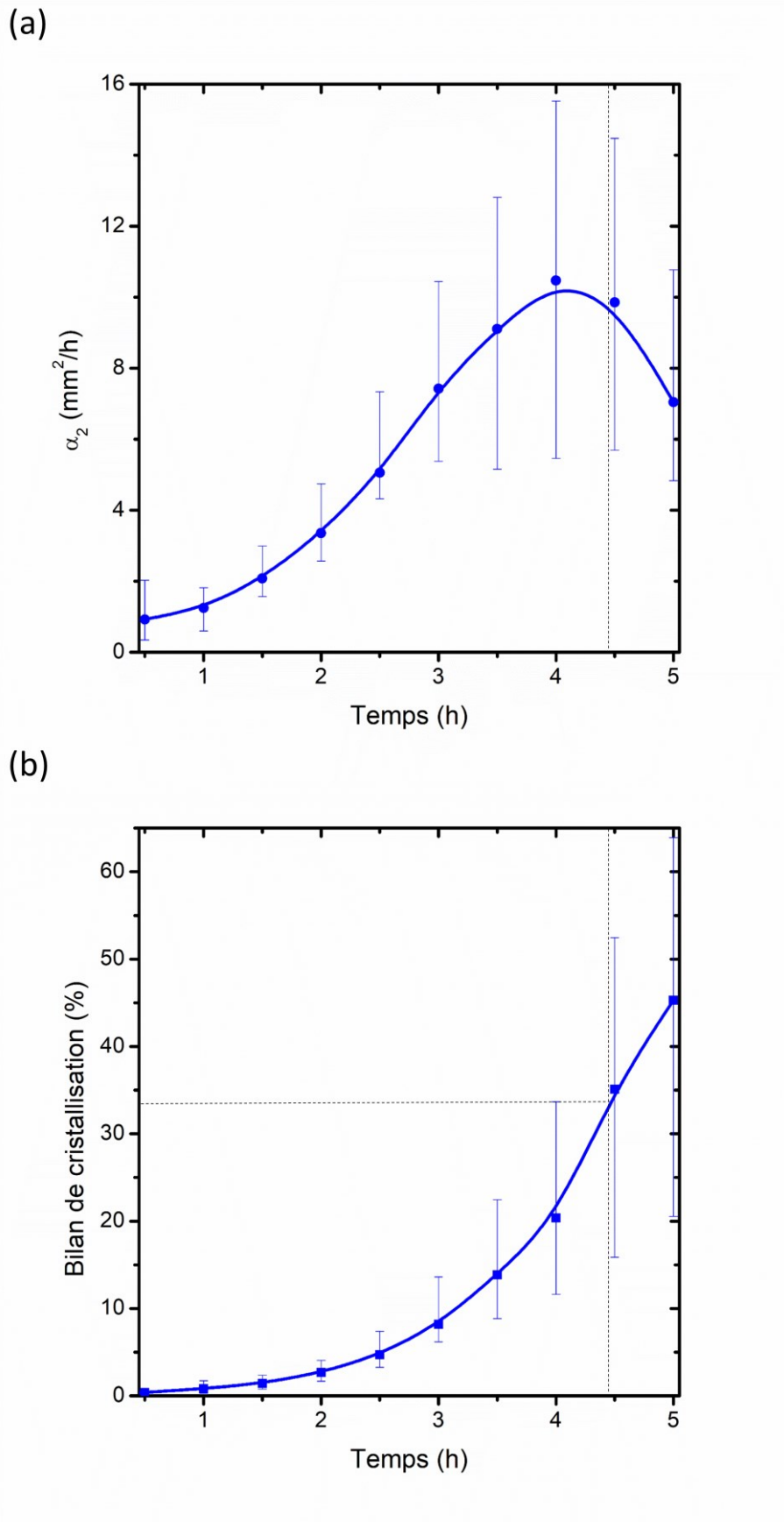
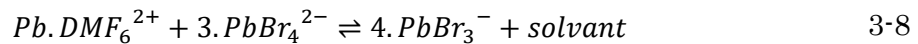


Figure 3-28. (a) Paramètre cinétique α_2 en fonction du temps et (b) bilan de cristallisation pour le profil linéaire de 4 h.

Cette figure montre que le paramètre cinétique α_2 décroît lorsque le bilan de cristallisation atteint 33 % (avec ou sans germination parasite). Ce comportement est général et se retrouve pour la *marche de température à 85°C* (après 1,8 h de croissance, cf. Figure A2-5 de l'annexe 2) et le *profil adaptatif de 4 h* (après 4,8 h de croissance, cf. Figure A2-6 de l'annexe 2).

Il semble donc que le changement de régime des croissances correspond à la consommation de 33 % de la matière en excès solution. Nous pouvons expliquer cette observation en revenant sur la chimie de ces solutions.

Nous avons vu dans la partie 1 du chapitre 2 que les espèces majoritaires en solutions dans le DMF sont les complexes Pb.DMF₆²⁺, PbBr₃⁻, et PbBr₄²⁻, et que leur proportions sont respectivement de 22 % mol, 33 % mol, et 45 % mol pour des solutions à 1 mol/L en MAPbBr₃. Or, la cristallisation de MAPbBr₃ peut s'effectuer sur la base de ces complexes soit directement à partir de PbBr₃⁻, soit à partir de Pb.DMF₆²⁺ + 3.PbBr₄²⁻. Le premier mécanisme ne requiert aucune réaction préalable, alors que le deuxième nécessite la décomplexation du plomb en cassant toutes les liaisons fortes Pb-DMF. Nous pouvons donc supposer que la croissance peut être rapide tant qu'il reste des complexes PbBr₃⁻ en excès en solution, correspondant à un bilan de cristallisation inférieur à 33 %. La croissance ne peut ensuite se faire qu'à partir des complexes Pb.DMF₆²⁺ + 3.PbBr₄²⁻, selon l'équilibre de l'équation 3-8 :



La déstabilisation du complexe Pb.DMF₆²⁺ sera d'autant plus rapide que la solution sera appauvrie en PbBr₃⁻ pour rétablir l'équilibre thermodynamique entre les différentes espèces du Pb(+II) en solution.

Ce mécanisme en deux étapes explique que les croissances ralentissent lorsque le bilan de cristallisation atteint 33 % indépendamment du profil de température utilisée. Dans le cas des *profils adaptatifs*, il est donc important de déterminer le paramètre cinétique dans le régime initial de la croissance. C'est à dire le régime rapide, où la cinétique de croissance est conditionnée par la sursaturation et non par la cinétique de déstabilisation du complexe Pb.DMF₆²⁺. La prolongation de la croissance au-delà de ces 33 % nécessiterait alors une durée beaucoup plus grande, ce qui est incompatible avec la germination parasite intervenant entre 2 à 5 heures suivant le profil de température utilisé.

2.4.3. Germination parasite

La présence de germination parasite est un handicap sévère car elle engendre une réduction des dimensions finales des monocristaux élaborés, voire risque de provoquer la formation de polycristaux par imbrication de parasites avec le cristal principal. Elle nous

a contraint à limiter la durée des croissances en régime adaptatif. Sa compréhension est donc importante afin d'optimiser les croissances.

La Figure 3-29.a trace pour les différents profils de température la proportion des croissances pour lesquelles de la germination parasite a été observée. La Figure 3-29.b indique le temps d'induction moyen correspondant sur la courbe de sursaturation relative.

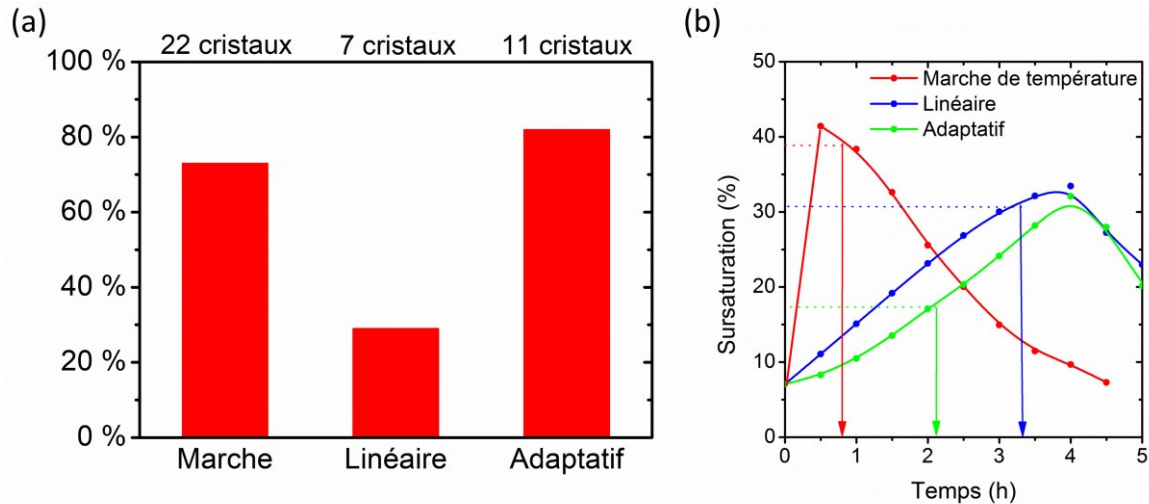


Figure 3-29. (a) Proportion des croissances pour lesquelles des embryons se sont formés durant les 4 premières heures de croissance. (b) Durée moyenne pour la formation du premier cristal parasite visible sur la courbe des sursaturations relatives en solution correspondantes.

On voit que le profil de température le moins sujet à la germination spontanée en cours de croissance est le *profil linéaire de 4 h*. Pour la *marche de température à 85°C* les germinations parasites sont fréquentes et interviennent en début de croissance lorsque la sursaturation est la plus élevée (cf. Figure 3-29.b). Dans le cas du *profil linéaire de 4 h*, la germination intervient également à forte sursaturation (30 %), mais à des temps d'induction plus long. Ceci n'est pas surprenant puisque la sursaturation a augmenté plus graduellement. Par contre, il est surprenant que la germination parasite se produise plus tôt pour le *profil adaptatif de 4 h* que pour le *profil linéaire de 4 h*. En effet, la température et la sursaturation de ce profil restent inférieures à celles du profil linéaire tout au long de la croissance. Cela devrait donc se traduire par un temps d'induction plus long. Aucune explication satisfaisante à cette observation n'a pu être identifiée, que ce soit en prenant en compte la chimie des solutions ou bien l'agrégation d'espèces cristallisantes à partir des précurseurs.

Une possibilité résiderait dans la cinétique de croissance plus lente du *profil adaptatif de 4 h*. Hors régime de convection forcée, le brassage de la solution est principalement assuré par la différence de densité entre la solution appauvrie en entité cristallisante autour du cristal et la solution plus concentrée plus éloignée du cristal. La solution la plus concentrée s'effondre sur la solution appauvrie en entités cristallisante, permettant ainsi un régime de convection naturelle tant que le cristal appauvri la solution. Cette convection est d'autant plus efficace que la solution est rapidement appauvrie en entité cristallisante,

donc que la croissance est rapide. La croissance étant plus lente pour le *profil adaptatif de 4 h*, le brassage de la solution par convection naturelle serait moins efficace que pour le *profil linéaire de 4 h*. Cela pourrait être favorable à la sédimentation et donc conduire à la germination dans une couche plus concentrée au fond du réacteur.

2.4.4. Observation d'instabilités de croissance

L'observation des cristaux élaborés à partir des profils de température de la Figure 3-23 révèle des instabilités de croissance telles que la mise en paquet de marches (macro-marches de croissance visible à l'œil nu) et un louvoiement (instabilité latérales) de ces marches sur la surface des cristaux (Figure 3-30).

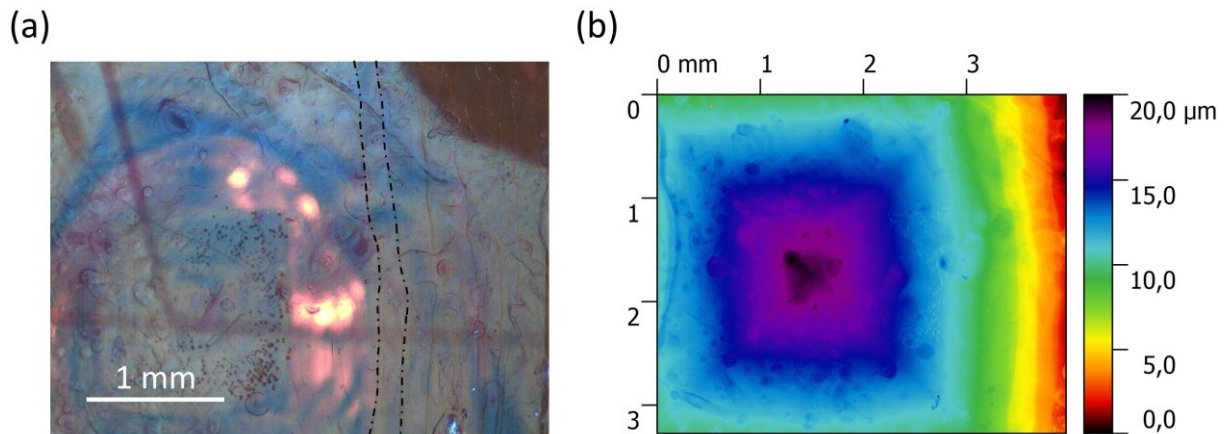


Figure 3-30. Observation (a) à la loupe binoculaire et (b) au profilomètre optique de la face au-dessus du germe d'un monocristal fait croître avec un profil de température linéaire.

Ces phénomènes peuvent être le signe d'une interface cristal/solution mal stabilisée ou de la présence d'impuretés. Lorsque la croissance est limitée par le transport des espèces cristallisantes, des inhomogénéités de concentration, donc de sursaturation, se forment sur les faces conduisant à la déstabilisation des trains de marches. Ces inhomogénéités sont d'autant plus marquées que les faces cristallines présentent de grandes surfaces et que le transport de matière est réduit. Dans le cadre des deux régimes de croissance proposés plus haut, on peut penser qu'au-delà de 33 % du bilan de cristallisation la raréfaction des complexes PbBr_3^- conduit à un appauvrissement en entités cristallisantes à proximité du cristal particulièrement marqué, ce qui amplifierait les instabilités de croissance. Ce type d'instabilité est généralement éliminé en améliorant le renouvellement de la solution à l'interface de croissance.

Ainsi, la convection naturelle pourrait être insuffisante pour stabiliser l'interface cristal/solution, voire éventuellement à empêcher la sédimentation de la solution propice à la germination. Nous nous sommes donc intéressé à la réalisation de croissances en régime de convection forcée

3. Croissances en régime de convection forcée

3.1. Croissances dans le DMF

3.1.1. Montage expérimental

Nous avons tout d'abord modifié le montage expérimental (Figure 3-8) pour agiter les solutions de croissance. Comme nous l'avons vu, la germination intervient principalement au niveau du ménisque. Or, il est techniquement difficile de brasser 5 mL de solution de croissance sans le perturber, donc sans favoriser la germination parasite. Le volume des solutions croissances a été porté à 10 mL de sorte à pouvoir plonger l'hélice sans trop perturber le ménisque air/solution tout en restant suffisamment loin des cristaux pour éviter un impact. Un système permettant de placer l'hélice au même niveau d'une croissance à l'autre nous assurait d'avoir un régime de convection toujours similaire. Le brassage de la solution était effectué par une hélice à trois pales inclinées en verre de silice qui tournait à 60 tr/min en alternant de sens toutes les 30 s

Deux autres améliorations ont également été apportées au montage.

1. Il a fallu limiter la précession de la tige de l'hélice afin d'éviter la germination par séchage de la solution sur celle-ci au niveau du ménisque air/solution. Pour cela, nous avons fabriqué une pièce sur mesure pour guider l'hélice sur une longueur suffisante.
2. Il a fallu s'assurer que le solvant qui condense au niveau du bouchon du flacon ne provoque pas d'éclaboussures en retombant directement dans la solution, puisqu'elles pourraient engendrer de la germination parasite. Pour cela il a été donné une forme allongée à la pièce de guidage sous le bouchon pour guider les gouttes vers la tige de l'hélice.

La Figure 3-31 est un schéma représentant la partie du montage lié au brassage des solutions de croissance.

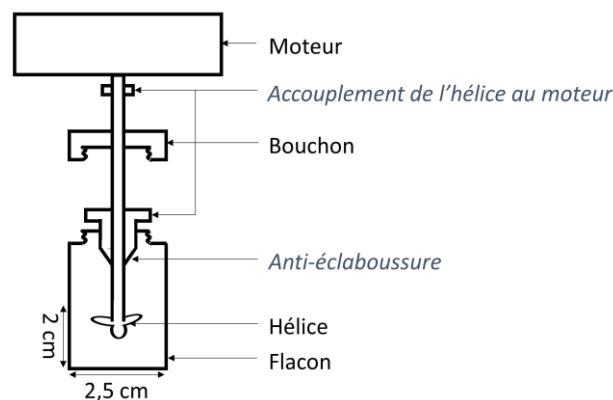


Figure 3-31. Vue en coupe du système de brassage des solutions de croissance.

3.1.2. Collage des germes

En général, les croissances cristallines en régime de convection forcée sont réalisées en fixant le(s) germe(s) sur une plateforme solidaire de l'hélice afin de maximiser le flux de solution au niveau de l'interface solution/cristal, donc le transport des entités cristallisantes. Toutefois, la colle silicone utilisée jusque-là dans le DMF était certes insoluble mais partiellement perméable à ce solvant. Ainsi, les germes initialement collés sur une plateforme solidaire de l'hélice se décollaient en cours de croissance. De plus, les colles époxydes et cyanoacrylate les plus courantes sont solubles dans le DMF. Nous avons donc continué de coller les germes sur des wafers de silicium au fond des flacons, sous l'hélice.

Pour ces croissances en régime de convection forcée, les germes ont été collés en masquant les coins et les arêtes de sorte à ne laisser apparente que la partie centrale de la face supérieure (Figure 3-6.b). Nous verrons le bénéfice de ce masquage sur le taux de défauts cristallins (contraintes) dans le chapitre 4.

3.1.3. Profils de température

La germination spontanée, qui avait déjà limité la durée des croissances en régime de convection naturelle, devient beaucoup plus problématique encore en régime de convection forcée. Le moindre cristallite formé est entraîné par le brassage de la solution et éventuellement brisé par la pale d'agitation, ce qui génère un grand nombre d'embryons dans son sillage (attrition). En conséquence, alors qu'avec une solution non agitée on pouvait s'accommoder de l'apparition de quelques parasites tant qu'ils étaient éloignés du cristal en croissance, en régime de convection forcée, le premier événement de germination impose l'arrêt de la croissance. Or, comme nous l'avons vu en régime de convection naturelle, les trois profils de température présentés plus tôt peuvent être sujet à de la germination parasite (Figure 3-29). En régime de convection forcée, ces trois profils ont systématiquement conduit à de la germination spontanée. Au-delà de la forme du profil de température, nous avons même observé de la germination parasite sans rampe de température, dans des solutions maintenues à la température de reconstruction du germe (65°C , correspondant à une sursaturation relative de 7 %). Ces observations montrent que le brassage de la solution et l'introduction de nouvelles interfaces a réduit la zone métastable. De plus, les faibles volumes mis en jeu limitent les possibilités de modification du montage. L'interface hélice/solution pouvant présenter des rugosités ou une énergie d'interface propices à la germination hétérogène, nous avons tenté de modifier cette interface par un dépôt de triméthoxy(octadécyl)silane. L'hélice traitée ne présentait alors pas d'interaction favorable avec MAPbBr_3 , et était bien moins hydrophile qu'avant traitement. Ainsi, d'une part la germination hétérogène au niveau de l'hélice demandait plus d'énergie qu'avant traitement, et, d'autre part, le film de liquide du ménisque air/solution sur la tige de l'hélice était moins sujet à de la germination par évaporation. Cette précaution n'a néanmoins pas permis d'éliminer la germination parasite, nous avons

donc tenté de réduire la sursaturation afin de rester dans la zone métastable, aussi étroite soit-elle. Nous avons pour cela modifié le profil de température.

Dans un premier temps, l'étape de reprise de croissance a été modifiée pour qu'elle se fasse à plus basse sursaturation (3 %, correspondant à la température de 62,5°C, au lieu de 7 %). Cela n'a pas suffi à empêcher la germination parasite. Les incertitudes sur la température d'équilibre rendaient hasardeuse une réduction supplémentaire de la sursaturation initiale. Nous avons donc, dans un second temps, calculé un profil de température à cinétique beaucoup plus lente pour que la sursaturation augmente le moins possible en solution.

La sursaturation étant plus faible que précédemment, un mécanisme de croissance par spirale restait pertinent (confirmé *a posteriori*). Le paramètre $n = 2$ a donc été conservé dans l'équation 3-6. Nous avons fixé le paramètre cinétique à $\alpha_2 = 1 \text{ mm}^2/\text{h}$, ce qui correspondait à des croissances à sursaturation inférieure à 10 % en régime de convection naturelle (cf. Figure 3-28.a). En se basant sur l'équation 3-6, nous avons ainsi calculé le profil présenté Figure 3-32.

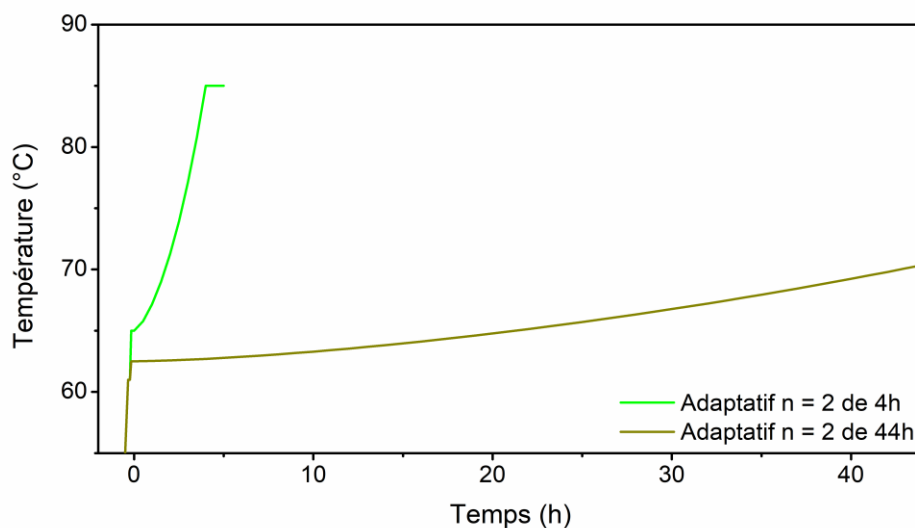


Figure 3-32. Profil adaptatif à $n = 2$ utilisé pour les croissances en régime de convection forcée dans le DMF.

Ce nouveau profil de température adaptatif est ainsi 11 fois plus long que celui utilisé en régime de convection naturelle. De plus, l'augmentation du volume de solution à 10 mL au lieu de 5 mL nous a permis de limiter le profil de température à 70 °C pour un même bilan de cristallisation théorique, menant à des sursaturations relatives en solution d'au plus 15 %.

3.1.4. Résultats des croissances

Le profil de température adaptatif à $\alpha_2 = 1 \text{ mm}^2/\text{h}$ a permis de réaliser les premières croissances de monocristaux à partir de germes idéalement masqués dans le DMF, et, ceci, dès les premiers essais. La germination parasite n'était pas évitée à chaque croissance, mais elle apparaissait suffisamment tard pour qu'elle puisse être arrêtée et qu'un monocristal de dimension acceptable soit récupéré.

Nous avons toutefois noté une forte asymétrie dans la croissance. Tous les cristaux ont commencé par croître en bâtonnet, c'est-à-dire presque exclusivement perpendiculairement à la face du germe exposée à la solution (Figure 3-33.a), en contradiction avec leur symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). Nous avons également noté que certaines croissances asymétriques pouvaient passer d'une croissance sur une seule face à une croissance sur plusieurs faces. La désaturation de la solution devenait alors plus importante (Figure 3-33.b).

Nous avons essayé de déterminer si certaines conditions de croissance pouvaient permettre de contrôler ce changement de régime d'une croissance sur une face (en bâtonnet) à une croissance sur plusieurs faces. Tout d'abord, le suivi des croissances n'a pas révélé de seuil de sursaturation ou de température reproductible pour ce changement. Nous avons alors ensuite cherché sa cause plutôt du côté d'un changement d'hydrodynamique sur les faces du cristal au cours d'une croissance, et qui serait non reproductible d'une croissance à une autre. En effet, des différences d'hydrodynamique peuvent entraîner de fortes différences de sursaturations à l'interface solution/cristal. Pour cela nous avons essayé de changer la vitesse de rotation et la position de l'hélice (plus ou moins proche du germe), de modifier la position et l'orientation du germe dans le flacon, et de jouer sur les dimensions et la zone non masquée du germe pour voir si un flux de solution sur les faces pouvait être corrélé avec le changement de régime. Aucune corrélation permettant de dire que le régime hydrodynamique contrôle le régime de croissance n'est apparu.

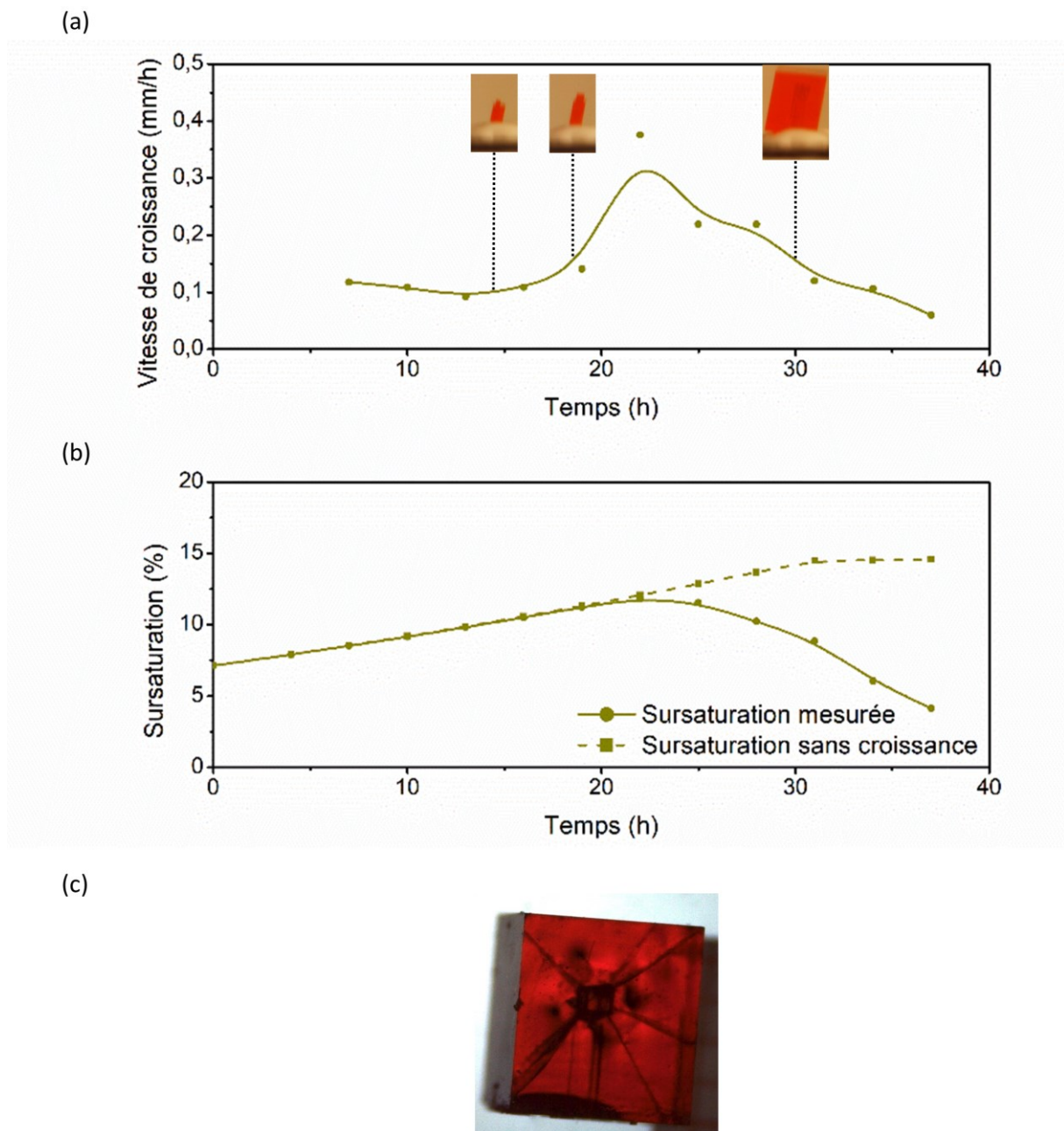


Figure 3-33. (a) Vitesse de croissance de la face au-dessus du germe en fonction du temps. (b) Evolution de la sursaturation relative. (c) Image optique du monocristal en fin de croissance, avec une inclusion visible au centre du cristal.

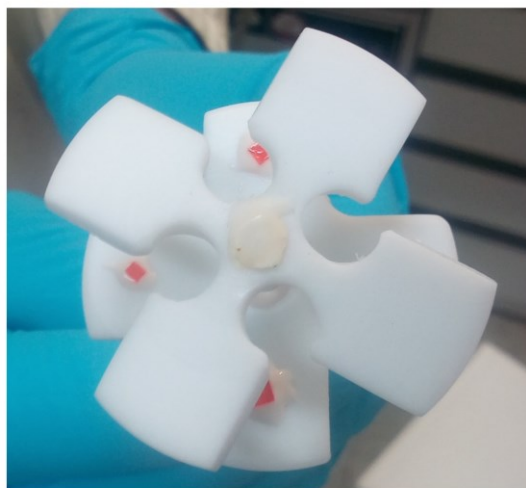
Ainsi, la transition d'une croissance sur une seule face à une croissance sur plusieurs faces présente une grande variabilité expérimentale. De plus, la croissance asymétrique entraîne un bilan de cristallisation très faible, puisque peu de matière se dépose sur le germe, d'où une augmentation plus importante de la sursaturation. Il semblait ainsi difficile de continuer à optimiser les conditions de croissances dans le DMF. Nous avons donc décidé d'utiliser l'autre solvant identifié au chapitre 2 pour la croissance de MAPbBr_3 : des solutions aqueuses de HBr à 3,5 mol/L.

3.2. Croissance dans une solution aqueuse de HBr à 3,5 mol/L

3.2.1. Montage expérimental

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la solubilité de MAPbBr_3 dans les solutions aqueuses de HBr à 3,5 mol/L est directe (cf. Figure 2-15). Les croissances se font donc cette fois par abaissement de température. Dans ce solvant, la pente de la courbe de solubilité de MAPbBr_3 est 5 fois inférieure à celle dans le DMF. Il a ainsi été possible d'augmenter le volume de la solution de croissance (100 mL), et donc d'engager quatre germes simultanément. Ce plus grand volume a également permis de mettre en place relativement simplement un système d'agitation des solutions. De plus, le solvant ne pénètre pas dans la colle silicone utilisée pour le DMF. Nous avons donc pu l'utiliser pour coller les germes sur une plateforme en PTFE de grande surface et solidaire de l'hélice (Figure 3-34.a).

(a)



(b)



Figure 3-34. (a) Hélice utilisée pour agiter les croissances en régime de convection forcée dans les solutions aqueuses de HBr. (b) Montage expérimental.

La difficulté des croissances en solution aqueuse réside principalement dans le contrôle de la germination parasite au ménisque air/solution (sels rampant). Comme la solubilité de MAPbBr_3 est directe dans les solutions aqueuses de HBr, une approche serait de veiller à ce que la température du ménisque soit suffisamment haute pour sous-saturer la solution dans cette zone. Cela permettrait d'éviter la germination parasite au ménisque. Or, si la zone du ménisque est chauffée, l'évaporation de la solution au ménisque favorisera

la germination parasite. Une seconde approche, appliquée avec succès pour d'autres systèmes, repose sur l'abaissement de la température des parois au-dessus de la solution pour provoquer la condensation de vapeurs de solvant au-dessus du ménisque. Ainsi, par ruissellement de solvant, on génère une sous-saturation au niveau du ménisque et la dissolution de tout embryon qui s'y formerait. Pour réussir à faire croître des cristaux sans germination, nous avons donc utilisé un réacteur en verre de silice disposant de deux systèmes de double enveloppe pour permettre de thermaliser indépendamment la solution et les parois du réacteur juste au-dessus du ménisque (Figure 3-34.b). La température au niveau du ménisque a été choisie suffisamment basse pour permettre la condensation, soit 5°C en dessous de la température de la solution.

3.2.2. Conditions de croissance

Les précurseurs MABr et PbBr₂ ont été stockés et pesés en boîte à gants en proportions 1:1, puis dissous dans 100 mL de solvant pour préparer une solution à 63,76 mg de MAPbBr₃/mL de solvant. La température d'équilibre de cette solution de croissance était de 41°C alors que nous avons précédemment mesuré 36,1°C en établissant la courbe de solubilité (cf. Figure 2-15 du chapitre 2). L'étude de la spéciation du Pb(+II) présentée au chapitre 2 a montrée qu'une modification de la proportion des espèces dissoutes en solution pouvait avoir un impact fort sur la solubilité. On peut donc penser qu'il y a eu une modification de ces proportions du fait de changements entre la dissolution de MAPbBr₃ dans les 10 mL de HBr/H₂O pour la détermination de la solubilité et la dissolution des précurseurs dans 100 mL pour la préparation de la solution de croissance utilisée ici.

Quatre germes de haute qualité (classe A) obtenus dans le DMF ont été sélectionnés, puis montés sur la plateforme en PTFE solidaire de l'hélice (Figure 3-34). Pour réaliser la croissance en régime de convection forcée, l'ensemble a été mis en rotation alternée à 60 tr/min, avec inversion du sens toutes les 15 s.

Le premier profil de température adaptatif (courbe verte, Figure 3-35) a été calculé à partir de l'équation 3-6 avec $V_s = 100/4 = 25$ mL (4 germes dans 100 mL), $\beta_v = \frac{1}{2}$ (suppose un faciès cubique), et $n = 2$ (croissance par spirale). La température de début de profil de température a été fixée à la température d'équilibre de la solution : 41°C. Enfin, le seul paramètre non imposé par l'expérience est le paramètre cinétique α_2 . Nous l'avons fixé à la valeur observée en régime de convection forcée dans le DMF pour des sursaturation inférieure à 5 % : $\alpha_2 = 0,1$ mm²/h (correspondant à la croissance d'une face de 0,2 mm² à 0,1 mm/h, cf. Figure 3-33). Ces conditions de croissance ont ainsi été établies uniquement sur la base du système de croissance utilisé et de la cinétique observée dans un autre solvant, où la solubilité n'est pas directe mais inverse, dans une gamme de température différente et avec un volume de solution dix fois plus important.

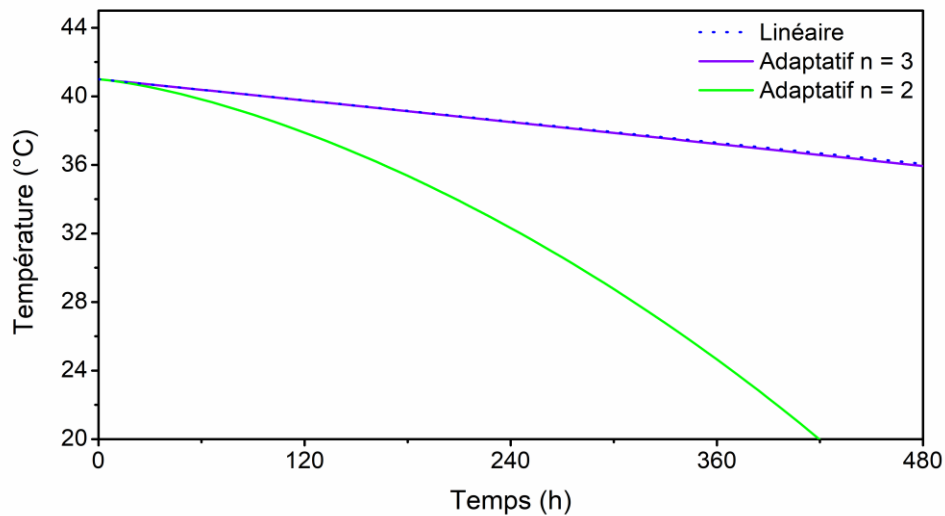


Figure 3-35. Comparaison entre un profil adaptatif $n = 2$ avec un profil adaptatif $n = 3$ et un profil linéaire, calculés en considérant une même vitesse de dépôt de matière initiale (0,3 mg déposés en 1 h sur un germe de 1 mm de côté).

3.2.3. Résultat des croissances

Malgré ces changements majeurs des conditions de croissance, le profil de température calculé par notre méthode a permis de faire croître des monocristaux dès le premier essai. Ceci démontre tout l'intérêt de notre approche qui, en ne laissant qu'un seul paramètre variable, permet une grande flexibilité pour le changement de solvant et des conditions de croissance.

Comme noté précédemment, l'utilisation d'un *profil adaptatif* permet un gain de temps appréciable par rapport à un profil linéaire (courbe en pointillés bleus de la Figure 3-35) ou à dépôt de masse constante ($n = 3$, courbe violette de la Figure 3-35). Ce gain est encore plus marqué ici du fait des cinétiques très lentes mises en jeu : il aurait fallu plus de 2000 h pour déposer 500 mg de matériau sur chaque germe, au lieu de moins de 500 h (Figure 3-35).

Avec cette première croissance, nous avons constaté l'apparition de faces $\{110\}$ en plus des faces $\{100\}$ (Figure 3-36). La représentation de ce faciès dans le logiciel Shape 7.4 a permis de déterminer la surface et le volume d'un cristal pour une largeur L donnée et ainsi déterminer un nouveau paramètre β_v sensiblement différent de celui du demi-cube dans le DMF ($\beta_v = \frac{1}{2}$) : $\beta_v = 0,213$.

Un point important concernant les cristaux que nous avons fait croître en solutions aqueuses d'acide bromhydrique est qu'ils sont nettement plus sombres, voire opaques (Figure 3-36). Cette coloration, comme le décalage du point de solubilité, laisse penser qu'il y a une modification de la chimie de la solution de croissance.



Figure 3-36. Image optique d'un monocrystal fait croître dans une solution aqueuse de HBr à 3,5 mol/L. La partie transparente du cristal, en bas, correspond au germe.

D'ailleurs, un autre point important est que le système chimique $\text{MAPbBr}_3/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ semble relativement instable. Ainsi, dès la préparation de la solution de croissance il peut se former du PbBr_2 et des phases cristallines non identifiées (par diffraction des rayons X sur poudre) selon la procédure d'engagement des précurseurs. Plus problématique encore, lors des croissances on observe l'apparition progressive de poudre blanche au fond du réacteur de croissance. Notre étude chimique et thermodynamique du système nous amène à penser que ces phases font intervenir différentes espèces du Pb(+II).

L'opacité des cristaux et ses conséquences sur les propriétés électroniques du matériau seront étudiées en détail aux chapitres 4 et 5. Les conditions de croissance dans les solutions aqueuses de HBr s'annoncent donc encore plus difficiles à optimiser que dans le DMF.

4. Conclusions du chapitre 3

Nous avons élaboré des monocristaux de MAPbBr₃ en faisant varier significativement les conditions de croissance : nature et volume du solvant, nombre, qualité et masquage des germes, conditions de sursaturation et vitesses de croissance associées, régime de convection forcée ou non.

Nous avons commencé, sur la base de la littérature, par des croissances nonensemencées de quelques heures, hors régime de convection forcée, par montée brutale de la température de la solution de croissance de l'ambiante à plus de 80°C. Nous avons montré que ces croissances sont très peu reproductibles, avec un bilan de cristallisation faible pour les monocristaux, de l'ordre de 1 %. Afin d'augmenter la reproductibilité, nous avons ensuite réalisé des croissances ensemencées en optimisant la sélection et le masquage des germes, et la reprise de croissance. Nous avons utilisé un profil de température inspiré de la littérature (*marche de température à 85°C*), qui permet d'appliquer très rapidement une forte sursaturation (42 %). Ceci nous a permis d'obtenir des monocristaux de manière plus reproductible, mais avec une qualité cristalline médiocre due à la très forte sursaturation appliquée interdisant l'utilisation de germes de haute qualité. C'est pourquoi, nous avons ensuite utilisé un *profil linéaire de 4 h* afin d'appliquer plus graduellement une sursaturation moins élevée (30 %). Ainsi, nous avons obtenu systématiquement des monocristaux de bien meilleure qualité cristalline (cf. chapitre 4) à partir de germes de qualité optique (caractérisés entre polariseur et analyseur croisés).

Toutefois, un tel profil de température ne prend en compte ni la forme non linéaire de la courbe de solubilité de MAPbBr₃ dans le DMF, ni les mécanismes de croissance cristalline. Une méthodologie pour l'optimisation rapide du profil de température a donc été mise au point. Le cœur de cette méthodologie est d'une part de fixer une forme de profil de température compatible avec les mécanismes de croissance de cristaux dans un système soluté/solvant donné, et d'autre part d'optimiser sa cinétique en fonction des vitesses de croissance observées.

Toutefois, l'augmentation de la probabilité de germination parasite des croissances de plus de 4 h dans le DMF nous ont contraint à limiter la durée des croissances dans ce solvant. Nous avons ainsi utilisé un profil de température calculé à partir de notre nouvelle méthodologie (*profil adaptatif de 4 h*). Il a permis de faire croître les cristaux avec de plus basses sursaturation que les deux autres profils. Nous verrons au chapitre 4 le gain en qualité cristalline associé. Les limites de l'optimisation des conditions de croissance hors régime de convection forcée ont été mises en évidence par des marches de croissances visibles à l'œil nu sur les surfaces des cristaux. Ainsi, la suite de l'optimisation a été réalisée en régime de convection forcée.

Comme nous le verrons au chapitre 4, les croissances en régime de convection forcée nous ont permis de réaliser des cristaux de plus haute qualité cristalline dans le DMF, et plus basse dans les solutions aqueuses de HBr à 3,5 mol/L. Ces cristaux ont permis de compléter l'étude des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des dispositifs photodétecteurs de rayons X (chapitre 5).

- (1) Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; Goriely, A.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7586. <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>.
- (2) *Handbook of Crystal Growth. Vol. 1 Pt. A: Fundamentals Thermodynamics and Kinetics*, 2. ed.; Nishinaga, T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2015.
- (3) Lignie, A.; Ménaert, B.; Armand, P.; Peña, A.; Debray, J.; Papet, P. Top Seeded Solution Growth and Structural Characterizations of α -Quartz-like Structure GeO₂ Single Crystal. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (10), 4220–4225. <https://doi.org/10.1021/cg4000523>.
- (4) Onoda-Yamamuro, N.; Matsuo, T.; Suga, H. Calorimetric and IR Spectroscopic Studies of Phase Transitions in Methylammonium Trihalogenoplumbates (II). *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51* (12), 1383–1395.
- (5) Amari, S.; Verilhac, J.-M.; Gros D'Aillon, E.; Ibanez, A.; Zaccaro, J. Optimization of the Growth Conditions for High Quality CH₃NH₃PbBr₃ Hybrid Perovskite Single Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20* (3), 1665–1672. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01429>.
- (6) Mao, W.; Zheng, J.; Zhang, Y.; Chesman, A. S. R.; Ou, Q.; Hicks, J.; Li, F.; Wang, Z.; Graystone, B.; Bell, T. D. M.; Rothmann, M. U.; Duffy, N. W.; Spiccia, L.; Cheng, Y.-B.; Bao, Q.; Bach, U. Controlled Growth of Monocrystalline Organo-Lead Halide Perovskite and Its Application in Photonic Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (41), 12486–12491. <https://doi.org/10.1002/anie.201703786>.
- (7) Liu, M.; Zhao, J.; Luo, Z.; Sun, Z.; Pan, N.; Ding, H.; Wang, X. Unveiling Solvent-Related Effect on Phase Transformations in CsBr–PbBr₂ System: Coordination and Ratio of Precursors. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (17), 5846–5852. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00537>.

4

Effets des conditions de croissance sur les défauts cristallins

Contenu du chapitre

1.	Caractérisation des défauts cristallins dans des cristaux d'épaisseur millimétrique de MAPbBr_3	133
1.1.	Etat de l'art de la caractérisation cristalline des cristaux de MAPbBr_3	133
1.2.	Polissage des cristaux.....	134
1.3.	Classification des défauts cristallins et techniques de caractérisations	136
1.3.1.	Défauts tridimensionnels	137
1.3.2.	Défauts unidimensionnels	138
1.3.3.	Défauts ponctuels	140
2.	Récapitulatif des différentes conditions de croissance utilisées pour l'élaboration des cristaux	141
3.	Caractérisations qualitatives et quantitatives des défauts cristallins étendus dans les cristaux de MAPbBr_3	142
3.1.	Caractérisation des contraintes internes.....	142
3.1.1.	Sources des contraintes dans les cristaux.....	142
3.1.2.	Etude de l'impact du profil de température sur les contraintes internes	142
3.1.3.	Etude de l'impact du masquage du germe et du régime de convection sur les contraintes internes	143
3.1.4.	Etude quantitative des contraintes et du désordre cristallin.....	144
3.2.	Caractérisation des dislocations.....	149
3.2.1.	Sources et directions de propagation des dislocations dans les cristaux	149
3.2.2.	Impact du profil de température sur la densité de dislocations.....	151
3.2.3.	Impact du masquage du germe et du régime de convection sur la densité de dislocations.....	152
4.	Caractérisation des inclusions.....	155
4.1.	Observation des inclusions par microscopie optique	155
4.2.	Caractérisation des impuretés dans les cristaux de MAPbBr_3	158
4.3.	Caractérisation des pertes optiques par réflexion, absorption, et diffusion.... ..	166
4.4.	Estimation de la dimension des centres diffuseurs dans les cristaux élaborés dans le DMF.....	171
5.	Conclusions du chapitre 4.....	178



1. Caractérisation des défauts cristallins dans des cristaux d'épaisseur millimétrique de MAPbBr₃

Il a été montré dans le cas du CdTe que les défauts cristallins pouvaient avoir un fort impact sur les performances des dispositifs optoélectroniques.¹ Ainsi, nous avons réalisé une étude qualitative et quantitative des défauts présents dans nos cristaux de MAPbBr₃. Plusieurs caractérisations complémentaires ont été utilisées : microscopie optique, spectroscopie en transmission, diffraction des rayons X, photoélasticimétrie, attaque chimique, spectrométrie de masse à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS), spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène ¹H (RMN ¹H).

1.1. Etat de l'art de la caractérisation cristalline des cristaux de MAPbBr₃

Les différentes caractérisations de la qualité cristalline utilisées pour les monocristaux d'épaisseur millimétrique de MAPbBr₃ dans la littérature sont les suivantes.

- La spectroscopie en transmission dans le visible a été utilisée pour déterminer la bande interdite et exceptionnellement pour discuter de la transparence des cristaux.²⁻⁷ A notre connaissance, cette méthode n'a toutefois pas été utilisée pour déterminer et quantifier les défauts responsables des pertes optiques, telles que des inclusions ou des impuretés.
- La diffraction de rayons X sur poudre a été utilisée pour vérifier que les cristaux ne contiennent pas d'impuretés cristallines.^{2-4,8,9}
- La diffraction de rayons X haute résolution sur monocristal a été utilisée pour comparer les largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction par les plans {100} de cristaux de MAPbBr₃ obtenus avec différents protocoles.^{3,4,9} On s'attend à obtenir des pics de diffractions d'autant plus fins que le matériau est peu contraint et a des plans atomiques peu désorientés. Toutefois, il est important de noter que, pour les énergies utilisées (8 keV pour la raie K α_1 du cuivre), les rayons X ne permettent de sonder que moins de 10 μ m de l'épaisseur des cristaux (Figure 4-1). Cette méthode ne permet ainsi au mieux que de caractériser 1 % de l'épaisseur d'un cristal d'épaisseur millimétrique.
- La photoluminescence résolue en temps excitée à un photon a été utilisée pour déterminer la durée de vie des porteurs de charge photogénérés dans les cristaux.^{2-4,9,10} Toutefois, si cette méthode est adaptée pour caractériser des films de 100 nm d'épais, comme cela a été fait dans le domaine du photovoltaïque, elle ne l'est pas pour caractériser en volume des cristaux millimétriques, étant donné la très forte absorption du matériau dans le visible. La photoluminescence résolue en temps excitée à deux photons a quelquefois été utilisée pour caractériser des épaisseur de

matériau de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$.^{11,12} Cette caractérisation ne permet ainsi au mieux que de caractériser 1 % de l'épaisseur d'un cristal d'épaisseur millimétrique.

- La spectrométrie à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma*, ICP) a été utilisée pour déterminer des quantités d'impuretés inorganique.⁷
- La RMN ^1H a exceptionnellement été utilisée pour détecter des impuretés organiques.⁴ Les résultats ne sont toutefois pas discutés dans la référence 4, et ils ne permettent pas de déterminer s'il y a ou non des impuretés organiques dans les cristaux.

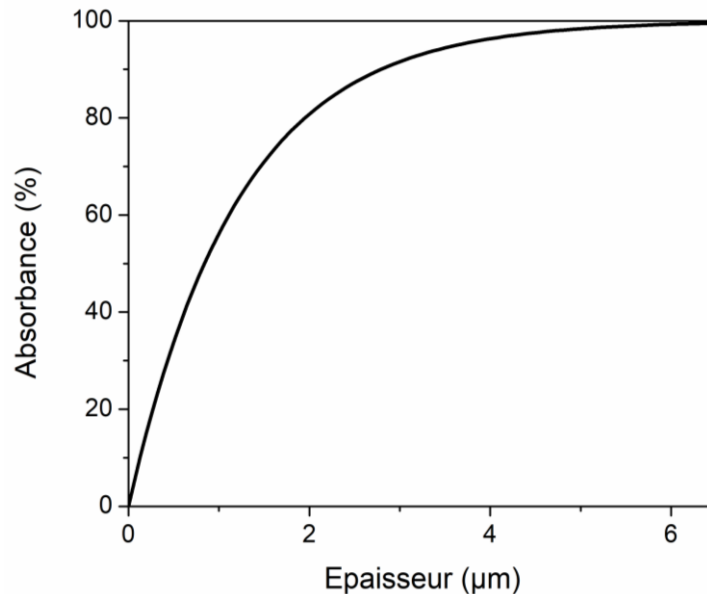


Figure 4-1. Absorbance des rayons X (raie $K\alpha_1$ du cuivre) en configuration θ -2 θ pour les plans $\{100\}$ de MAPbBr_3 en fonction de l'épaisseur de cristal. L'absorbance a été calculée à partir des coefficients d'atténuation linéaire de la référence 13.

Parmi ces techniques, seules l'ICP et la RMN permettent de quantifier des défauts dont la nature (impuretés) a été identifiée. A notre connaissance, les dislocations et les inclusions n'ont pas été caractérisées. Les contraintes peuvent éventuellement être estimées à partir des mesures de diffraction de rayons X sur monocristal, mais pas dans une portion significative du volume des monocristaux d'épaisseur millimétrique de MAPbBr_3 . Dans le cadre de ce doctorat, des protocoles de caractérisation ont été mis en place afin de caractériser ces défauts et de pouvoir comparer des cristaux élaborés avec différentes conditions de croissances.

1.2. Polissage des cristaux

La photoélasticimétrie et la spectroscopie en transmission nécessitent de polir deux faces parallèles des cristaux pour pouvoir en caractériser les défauts volumiques.

Etant donné la sensibilité des cristaux de MAPbBr_3 à la manipulation (cf. partie 2 de l'annexe 3), un premier point clé du polissage a été d'éviter de les endommager en les

polissant. Pour cela, nous avons polis les cristaux en appliquant une pression inférieure à 300 g/cm² (29 kPa) sur la surface du cristal poli. Nous avons vérifié par photoélasticimétrie qu'un cristal soumis à des contraintes 4 fois plus importantes ne présentait pas de changement perceptible de contrainte interne.

Un second point clé a été de minimiser autant que possible la durée de polissage pour contraindre le moins longtemps possible les cristaux. Cela a été rendu possible en effectuant la première étape de rodage par voie physico-chimique en utilisant des grains de SiC de 15 µm et de l'eau. L'eau permet de dégrader la surface en PbBr₂, ce qui accélère la vitesse d'enlèvement de matière. Le rodage permet de retirer tout le volume de cristal non désiré et de dresser une face plane pour un cristal d'épaisseur voulu. La surface du cristal dégradée par l'eau est retirée en effectuant une étape de polissage sur des grains de SiC de même granulométrie, mais en utilisant l'isopropanol pour permettre un retrait de matière sans dissolution de la surface.

Enfin, il a également fallu veiller à chaque étape à retirer l'épaisseur de cristal endommagé par l'arrachement de matière de l'étape précédente. Pour cela, chaque étape de polissage doit avoir des grains assez gros pour retirer la couche écrouie générée par l'étape de polissage précédente en une durée de l'ordre de la minute. Les différentes étapes de polissage ont ainsi été effectuées de la manière suivante :

1. Grains en SiC de 15 µm en utilisant de l'eau ;
2. Grains en SiC de 15 µm en utilisant de l'isopropanol ;
3. Grains en SiC de 10 µm en utilisant de l'isopropanol ;
4. Grains en SiC de 5 µm en utilisant de l'isopropanol ;
5. Disque en tissu avec une pâte contenant des particules de diamant de 1 µm ;
6. Disque en tissu avec une pâte contenant des particules de diamant de ¼ µm.

La Figure 4-2 montre l'état de surface caractéristique d'un tel polissage.

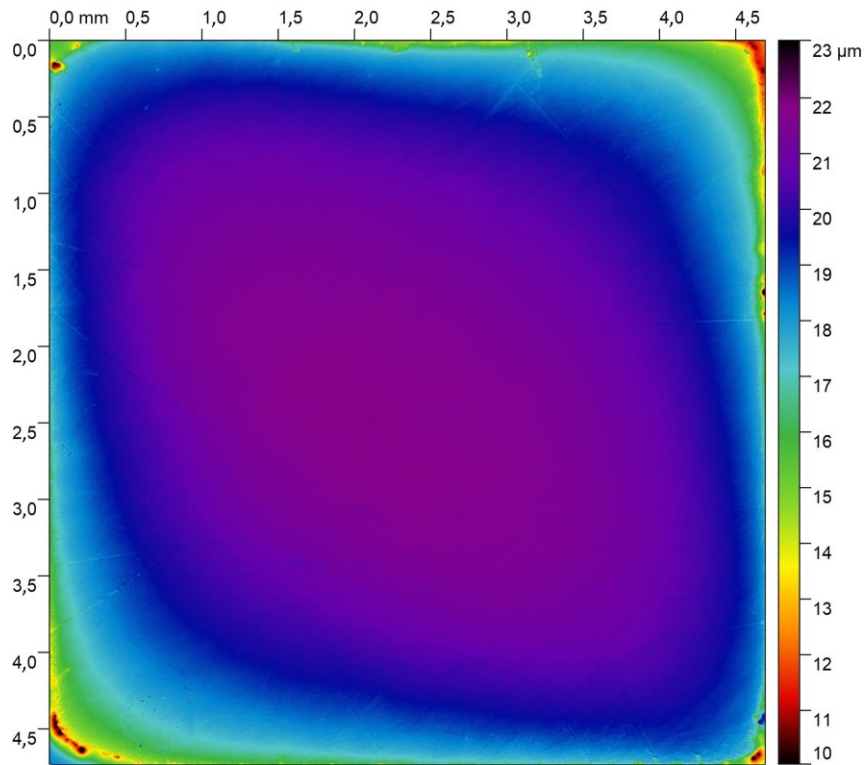


Figure 4-2. Face d'un monocristal de MAPbBr_3 observée après polissage au profilomètre optique.

Cette figure montre une tombée de bord de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ (différence de hauteur entre le bord de l'échantillon et son centre). Si l'on omet une bande de $0,5\ \text{mm}$ depuis les bords du cristal, la planéité est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$. La rugosité moyenne mesurée par profilométrie optique est de $250\ \text{nm}$ dans cette zone, ce qui correspond aux rayures de la dernière étape de polissage. On remarque également quelques rayures de profondeur micrométriques qui partent des bords du cristal. Elles résultent d'arrachement de matière. Elles pourraient être évitées en chanfreinant toutes les arêtes du cristal juste après l'étape de rodage.

1.3. Classification des défauts cristallins et techniques de caractérisations

Les défauts cristallins peuvent être classés en fonction de leur dimensionnalité, c'est-à-dire le nombre de dimension de l'espace nécessaire à leur description. En nous basant sur l'impact des défauts cristallins sur les propriétés électroniques de matériaux semi-conducteurs inorganiques (cf. chapitre 1),¹⁴ nous avons fait le choix de caractériser les contraintes, les dislocations, et les impuretés. Les contraintes peuvent nuire à la stabilité des propriétés électroniques des détecteurs de rayons X, tandis que les dislocations et les impuretés peuvent significativement augmenter leur courant d'obscurité, donc réduire le rapport signal sur bruit.

1.3.1. Défauts tridimensionnels

Les inclusions et les contraintes internes sont des défauts macroscopiques. Nous avons pu caractériser les inclusions par microscopie optique et spectroscopie en transmission. D'une part, la microscopie permet une visualisation directe des inclusions les plus étendues (résolution allant jusqu'à $2 \mu\text{m}$ à la loupe binoculaire, Figure 4-3). D'autre part, la spectroscopie en transmission permet d'estimer la densité et les dimensions des inclusions agissant comme centres diffuseurs. L'annexe 3 détaille le modèle théorique nous ayant permis cette estimation à partir des spectres de transmittance spéculaire (lumière transmise en incidence normale).

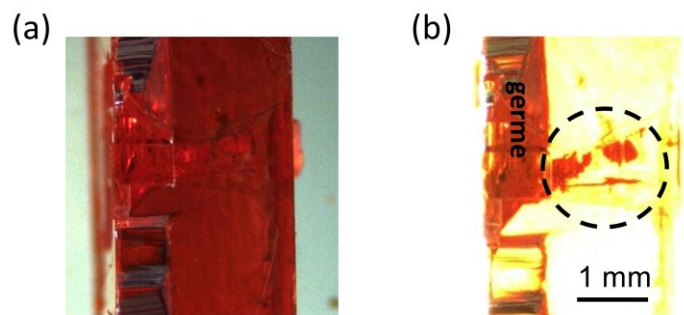


Figure 4-3. Inclusions de solvant dans un monocristal observé à la loupe binoculaire en lumière transmise (a) sous éclairage modéré et (b) sous éclairage intense.

Les contraintes internes étendues ont été caractérisées par photoélasticimétrie, entre polariseur et analyseur croisés. La pérovskite MAPbBr_3 étant cubique, un monocristal parfait poli serait traversé par la lumière sans variation du plan de polarisation (matériau isotrope). Cependant, la présence de contraintes dans une direction donnée modifie localement l'indice optique du matériau dans cette direction, donc entraîne une biréfringence menant à la dépolarisation de la lumière.¹⁵ Suivant la position des polariseur et analyseur croisés, on observe des contraintes avec différentes directions principales. On peut alors observer les contraintes tangentielles (rotation des axes diélectriques, Figure 4-4.b), ou tangentielles et normales (biréfringence et/ou rotation des axes diélectriques, Figure 4-4.c).

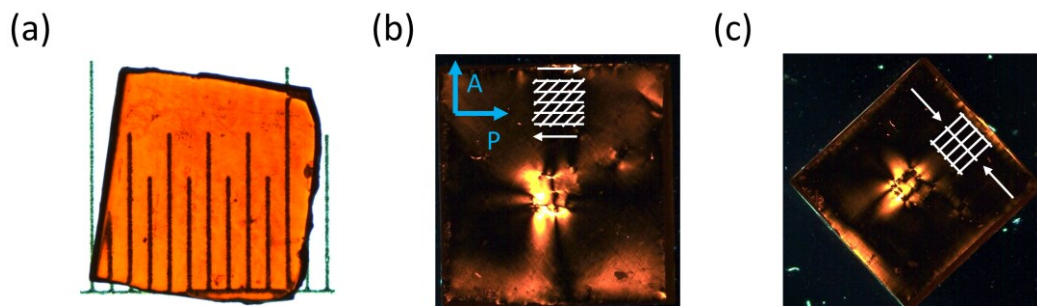


Figure 4-4. Monocristal poli observé à la loupe binoculaire en lumière transmise (a) non polarisée, semble homogène, et (b) et (c) entre polariseur et analyseur croisés.

L'observation des champs de contraintes peut également permettre d'identifier leurs sources dans les cristaux.

Nous avons également utilisé la diffraction des rayons X sur monocristal pour comparer et quantifier l'état de contraintes et les désorientations des plans atomiques entre cristaux.

1.3.2. Défauts unidimensionnels

Les défauts unidimensionnels sont appelés dislocations. Leur énergie de cœur (liée à la déformation locale de la structure) augmente localement la solubilité du cristal.¹⁶ Il est ainsi possible de révéler celles qui émergent à la surface par les figures d'attaques caractéristiques obtenues par « attaque chimique » des surfaces (dissolution sélective). Nous avons utilisé 0,2 μL de DMF à 20 °C par millimètre carré de surface à attaquer pour dissoudre environ 50 μm d'épaisseur de cristal. L'objectif était de dissoudre une quantité suffisante pour s'affranchir d'éventuels défauts de surface liés à la manipulation des cristaux et révéler la distribution interne de dislocations. Nous avons ainsi vérifié que retirer 50 μm de cristal par attaque chimique permet de faire apparaître les figures d'attaque des mêmes défauts avant et après un polissage effectué sans aucune précaution particulière (pression exercée en appuyant sur le cristal à la main sur des grains de SiC de 10 μm , Figure 4-5). De plus, le fait que des figures d'attaque similaires aient été retrouvées après avoir retiré 1 mm d'épaisseur de cristal par polissage montre bien que nos conditions d'attaques chimique permettent de révéler les défauts cristallins qui se propagent dans le volume du cristal.

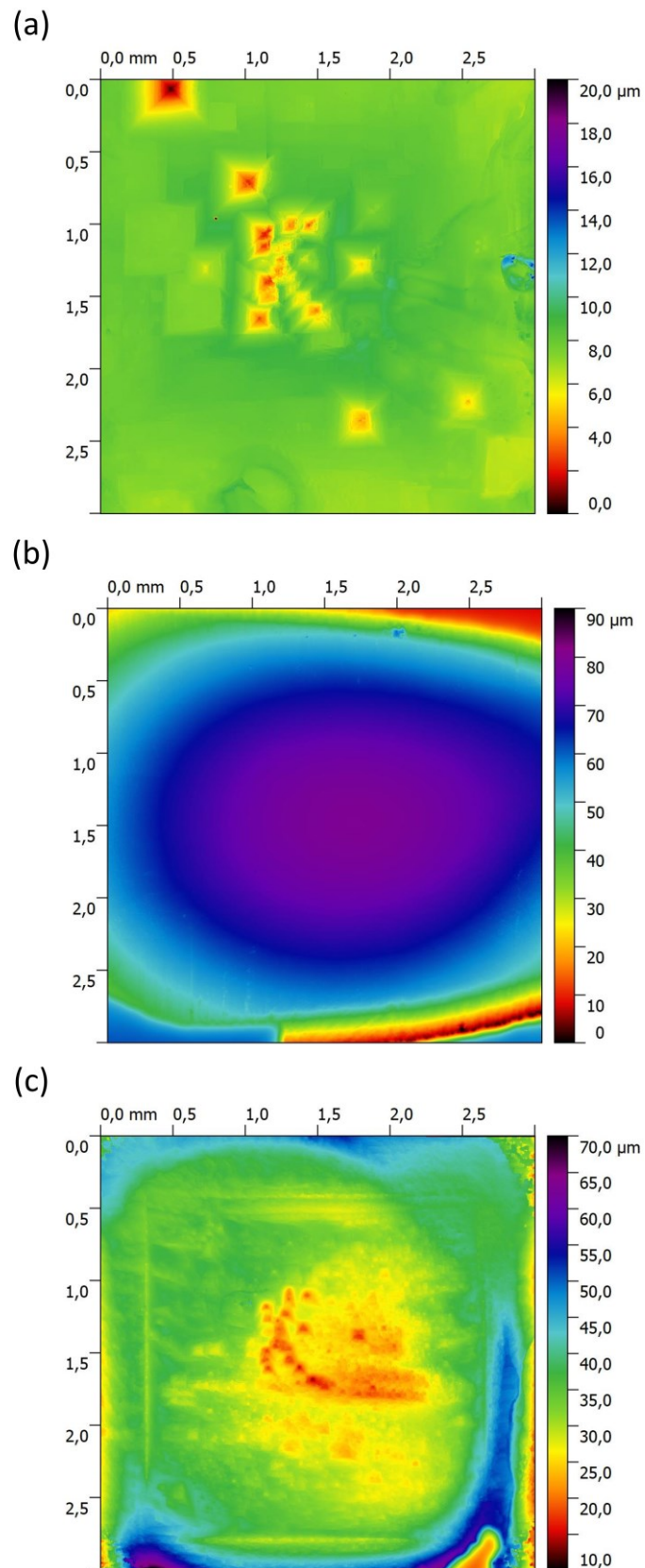


Figure 4-5. Observation de la surface d'un monocristal au profilomètre optique. (a) Attaque chimique sur la face naturelle. (b) Surface après avoir retiré environ 1 mm d'épaisseur de cristal par polissage. (c) Attaque chimique après polissage.

Les figures d'attaques ont été observées en utilisant un profilomètre optique Bruker Contour GT (Figure 4-6). Elles nous ont permis de déterminer les densités de dislocations dans différentes zones du cristal par comptage, voire, d'après leur répartition, de proposer des sources et des directions de propagation des dislocations.

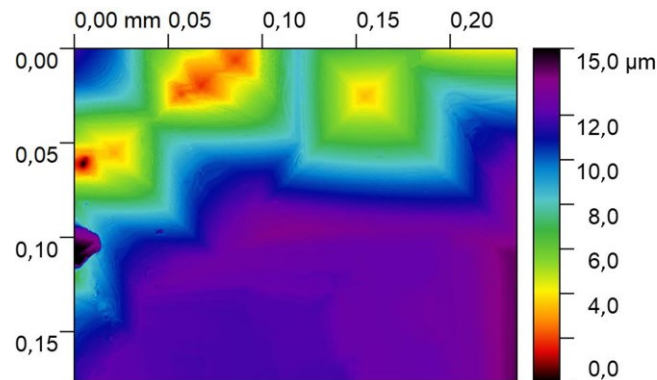


Figure 4-6. Quelques figures d'attaques en pyramide à base carrée inversée, caractéristiques de dislocations sur une face cristallographique de symétrie 4.

1.3.3. Défauts ponctuels

Les impuretés dans les cristaux peuvent provenir des précurseurs de MAPbBr_3 , des solvants, et du matériel utilisé pour les croissances ou toutes autres pollutions liées à l'environnement des croissances. Elles peuvent être incorporées en cours de croissance directement dans la matrice du matériau (substitution ou interstitiel) ou être un constituant d'une inclusion (de solvant ou d'une phase solide).

L'ICP-MS nous a permis de rechercher et quantifier les impuretés inorganiques. Cette méthode est sensible jusqu'à des fractions massiques de l'ordre de 10^{-12} . La RMN ^1H nous a permis de rechercher et quantifier les impuretés organiques. Cette méthode permet de détecter des impuretés organiques jusqu'à des fractions molaires de 0,1 %.

2. Récapitulatif des différentes conditions de croissance utilisées pour l'élaboration des cristaux

Dans le cadre de ce doctorat, des cristaux ont été élaborés en solution avec une grande variété de conditions : dans le DMF ou en solution aqueuse de HBr, suivant différents profils de température, différentes sursaturations, et différents régimes hydrodynamiques. Les profils de températures sont tracés dans les figures 3-24, 3-32, et 3-35 du chapitre 3. Le Tableau 4-1 récapitule les différentes conditions de croissances utilisées.

Solvant	Régime de convection forcée	Profil de température
DMF	Non	<i>Marche de température à 85°C</i>
		<i>Linéaire de 4 h</i>
		<i>Adaptatif de 4 h</i>
	Oui	Adaptatif (44h, $\alpha_2 = 1 \text{ mm}^2/\text{h}$)
H ₂ O/HBr (3,5 mol/L)	Oui	Adaptatif ($\alpha_2 = 0,1 \text{ mm}^2/\text{h}$)

Tableau 4-1. Récapitulatif des différentes conditions de croissanceensemencées utilisées.

Nous allons maintenant voir l'impact de ces conditions de croissance sur les différents types de défauts cristallins et leurs quantités.

3. Caractérisations qualitatives et quantitatives des défauts cristallins étendus dans les cristaux de MAPbBr_3

Dans cette partie, nous ne discuterons que des cristaux élaborés dans le DMF. La nature et la quantité des défauts dans les cristaux réalisés en solution aqueuse de HBr seront détaillés dans la partie 4.

3.1. Caractérisation des contraintes internes

3.1.1. Sources des contraintes dans les cristaux

De manière générale, nous avons pu mettre en évidence que les contraintes internes sont plus intenses autour du germe (cf. Figure 4-4). Elles proviennent donc du germe et/ou des premiers instants de la croissance. Ainsi, la réduction des contraintes passerait par l'utilisation de germes de la plus haute qualité cristalline et l'amélioration des conditions de reprise de croissance.

Les inclusions sont d'autres sources de contraintes qui peuvent, elles, apparaître à tout moment de la croissance. La Figure 4-7 montre le cas exceptionnel d'inclusions liées à l'incorporation d'une bulle qui était adsorbée sur le germe au début de la croissance. Des inclusions macroscopiques ont également été détectées dans les cristaux de plus basse qualité cristalline, plutôt en fin de croissance, mais cela reste marginale.

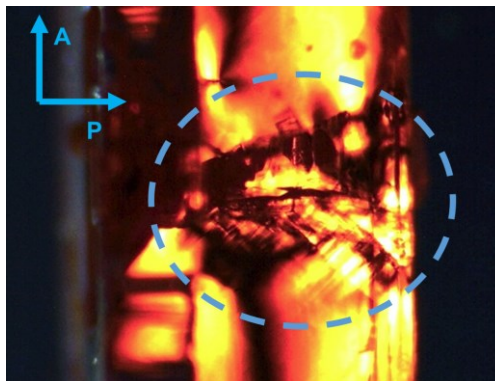


Figure 4-7. Observation des inclusions révélées à la Figure 4-3 à la loupe binoculaire en lumière transmise entre polariseur et analyseur croisés.

3.1.2. Etude de l'impact du profil de température sur les contraintes internes

L'état de contrainte interne des cristaux a été comparé par observation à la loupe binoculaire entre polariseur et analyseur croisés pour les trois profils de température utilisés sans convection forcée. La Figure 4-8 montre les cas extrêmes de contraintes (les plus fortes et les plus faibles) pour les monocristaux élaborés en utilisant la *marche de température à 85°C* et le *profil linéaire de 4 h*. Les états de contraintes des cristaux fait

croître en utilisant le *profil adaptatif de 4 h* ont des états de contraintes similaires à ceux avec le *profil linéaire de 4 h*.

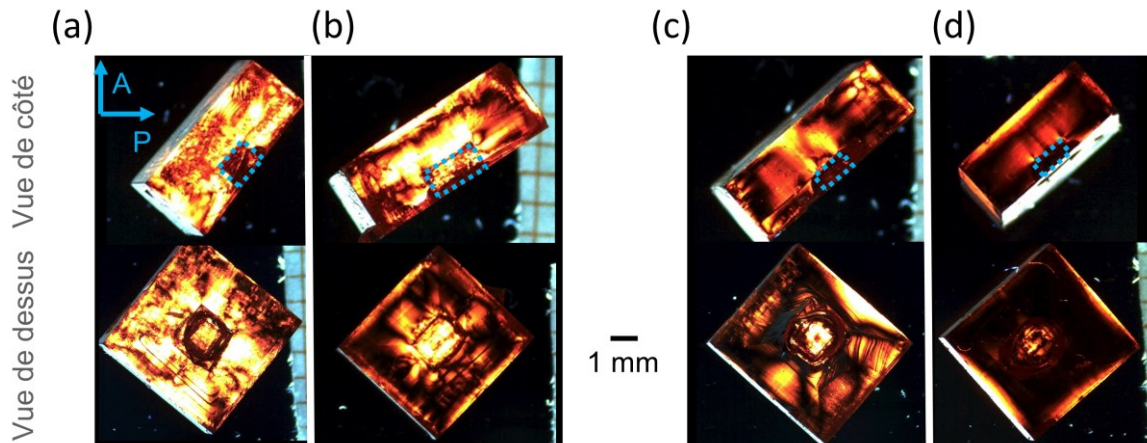


Figure 4-8. Observation à la loupe binoculaire entre polariseur et analyseur croisés de plusieurs monocristaux. Monocristaux avec (a) le plus et (b) le moins de contrainte interne fait croître avec la *marche de température à 85°C*. Monocristaux avec (c) le plus et (d) le moins de contrainte interne fait croître avec le *profil linéaire de 4 h*. Les rectangles bleus représentent l'emplacement des germes.

Cette figure montre clairement l'amélioration de l'état de contrainte associé à l'utilisation d'une augmentation de température graduelle : le monocristal le plus contraint fait croître en utilisant le *profil linéaire de 4 h* présente un niveau de contrainte moindre par rapport au cristal le moins contraint obtenu avec la *marche de température à 85°C*. Cette figure montre également que les contraintes internes de ces cristaux sont principalement liées aux germes et aux premiers instants de la croissance. Ces observations sont cohérentes avec nos observations et hypothèses du chapitre 3, et mettent en avant l'importance du protocole de croissance sur la qualité cristalline des cristaux. L'utilisation du *profil linéaire de 4 h* permet d'utiliser des germes de la meilleure qualité cristalline, et la sursaturation est plus faible durant les premiers instants de croissance. Ces conditions permettent d'une part de limiter les contraintes se propageant à partir du germe, et, d'autre part, de limiter la génération d'inclusions en début de croissance.

3.1.3. Etude de l'impact du masquage du germe et du régime de convection sur les contraintes internes

Pour les croissances réalisées en régime de convection forcée, il a été possible de faire croître des cristaux qui ne dépolarisent pas la lumière y compris à proximité du germe (Figure 4-9). Ces cristaux sont donc moins contraints que ceux fait croître sans agitation de la solution.

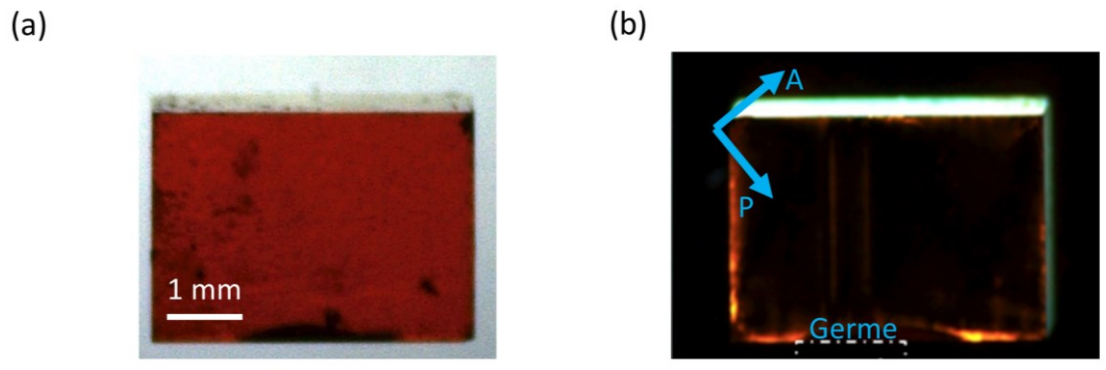


Figure 4-9. Observation à la loupe binoculaire (a) sans polarisation de la lumière et (b) entre polariseur et analyseur croisés d'un monocristal sans contraintes internes élaboré en régime de convection forcée.

Ce gain en qualité cristalline découle de deux améliorations favorables à une croissance sans instabilité de croissance.

- 1) Ces croissances ont pu être menées en masquant idéalement le germe, c'est-à-dire en ne laissant apparent qu'une portion plane de l'une de ses faces de croissance stable. Ainsi, la dissolution du germe était plus lente que pour les croissances sans agitation de la solution, et la reprise de croissance se faisait sur une face stable et pas sur des portions instables issues de la dissolution des coins et arêtes. La reprise de croissance était donc mieux contrôlée.
- 2) Le brassage des solutions de croissance a permis d'homogénéiser la concentration en MAPbBr_3 à l'interface solution/cristal

3.1.4. Etude quantitative des contraintes et du désordre cristallin

Nous avons comparé un cristal élaboré en régime de convection forcée (Figure 4-10.a) à un cristal élaboré sans convection forcée, en utilisant le *profil linéaire de 4 h*. Le premier dépolarise moins la lumière et a une densité de dislocation moins grande ($1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ contre $6,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$) que le second. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X sur monocristal pour essayer de quantifier cette différence d'état de contrainte et de désordre cristallin dans nos cristaux au travers de l'élargissement des pics de diffraction.

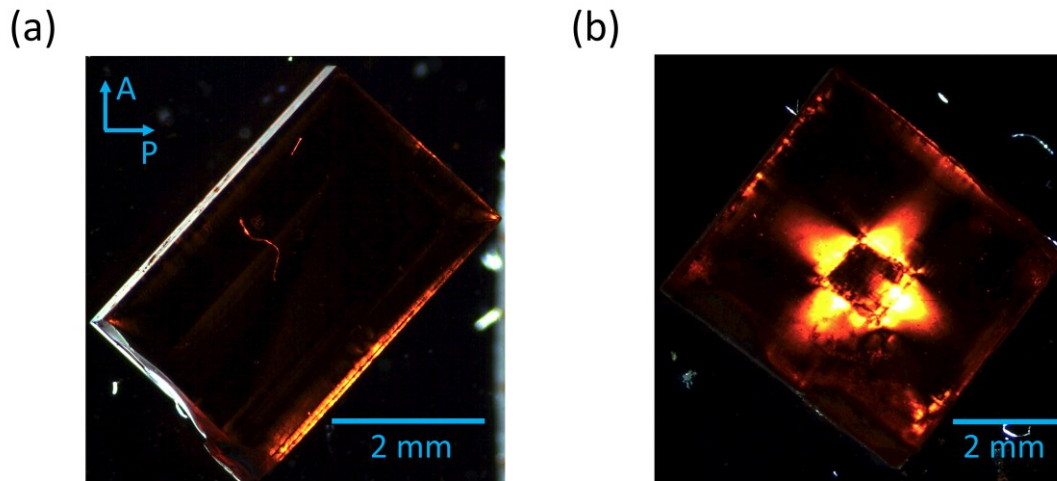


Figure 4-10. Observation à la loupe binoculaire entre polariseur et analyseur croisés de (a) un cristal obtenu en régime de convection forcée et de (b) un cristal élaboré sans convection forcée dans le DMF.

Stéphane Grenier de l'institut Néel du CNRS a effectué une campagne de mesures sur un diffractomètre SMARTLab Rigaku (raie $\text{K}\alpha_1$ du Cu) en mode de faisceau parallèle (miroir multicouche courbe, quatre monochromateurs au Ge). Il a ainsi été possible de réduire la largeur instrumentale des pics de diffraction à $12''$. L'ouverture des fentes côté source ($30\ \mu\text{m}$, $50\ \mu\text{m}$, ou $100\ \mu\text{m}$) et côté détecteur ($0,1\ \text{mm}$, ou $1\ \text{mm}$) modifie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de MAPbBr_3 de moins de $1''$. Elles ont respectivement été ouvertes à $50\ \mu\text{m}$ et $100\ \mu\text{m}$ pour les mesures qui suivent (Figure 4-11). La zone du cristal irradiée par les rayons X a une largeur d'environ $60\ \mu\text{m}$ et une longueur supérieure à la dimension latérale du cristal. Les échantillons ont tout d'abord été mis en position de diffraction avec la source et le détecteur au même angle par rapport à la normale à la surface irradiée. Une gamme d'angle d'incidence autour de l'angle de Bragg a ensuite été balayée en faisant tourner l'échantillon. Ce mode de diffraction, appelé *rocking curve*, est ainsi effectué en géométrie de diffraction fixe (source et détecteur immobiles), correspondant à l'angle de Bragg de diffraction d'une famille de plans cristallins donnée (Figure 4-11 a et b). Ainsi, ce mode de diffraction permet de ne mesurer que les désorientations de ces plans. Les échantillons ont ensuite été placés en configuration θ - 2θ (Figure 4-11 c et d). Pour ce mode de diffraction (configuration utilisée pour la diffraction de rayons X sur poudre), l'échantillon est immobile et la source et le détecteur se déplacent du même angle par rapport à la normale à la surface irradiée du cristal. Seule la famille de plans parallèles à la surface du cristal irradiée est en position de diffraction. Ainsi, ce mode de diffraction permet de ne mesurer que les inhomogénéités d'espacement entre plans de cette famille de plans cristallins.

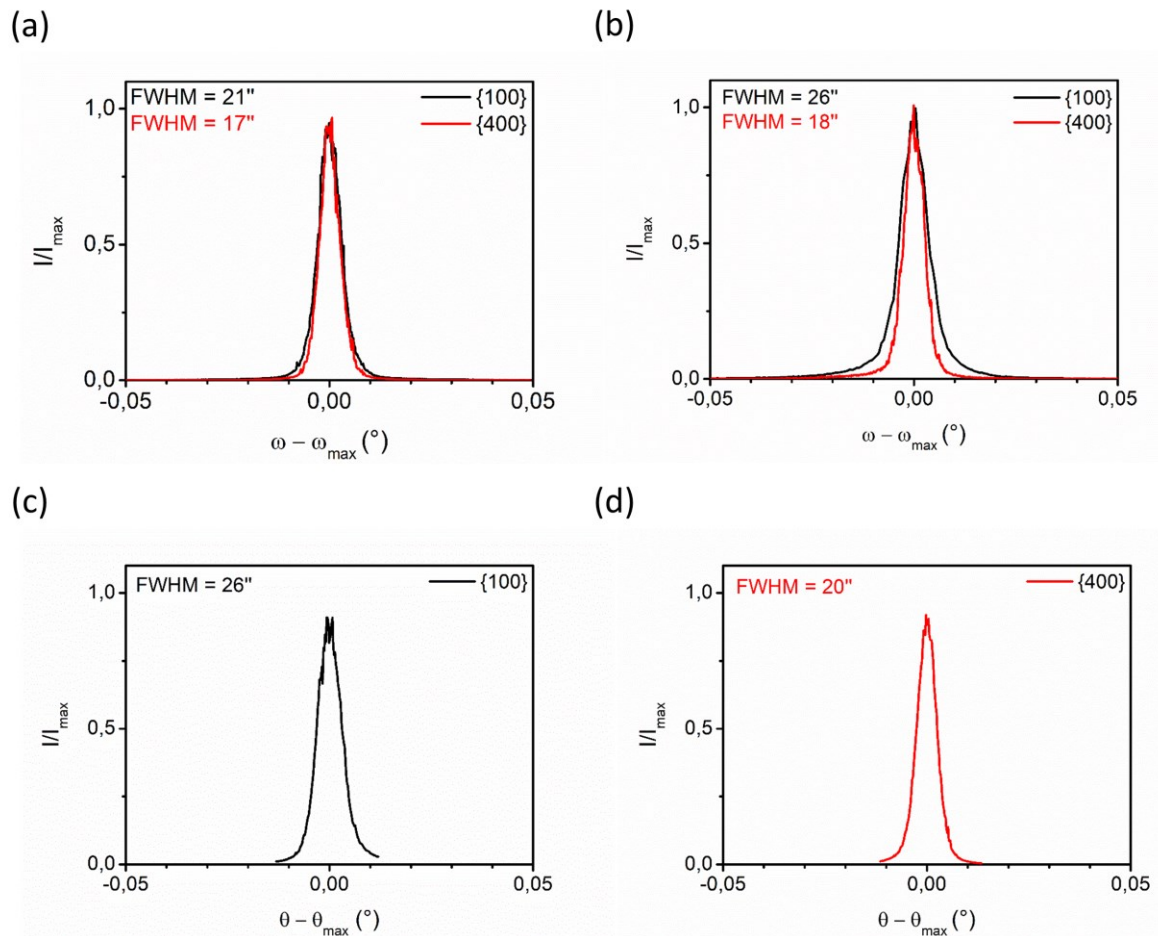


Figure 4-11. Les diffractogrammes (a) et (c) correspondent au cristal de la Figure 4-10.a (avec convection forcée), et les diffractogrammes (b) et (d) au cristal de la Figure 4-10.b (sans convection forcée). (a), (b) *Rocking curves* pour la raie $K\alpha_1$ du Cu diffractée par les plans de la famille $\{h00\}$ de MAPbBr_3 . (c), (d) Scan θ - 2θ autour de l'angle de Bragg correspondant à la diffraction de la raie $K\alpha_1$ du Cu par les plans de la famille $\{h00\}$ de MAPbBr_3 .

Les Figure 4-11 a et b montrent les pics de diffraction obtenus pour les *rocking curves*. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction $\{100\}$ est de $26''$ pour le cristal de la Figure 4-10.a et $21''$ pour l'autre (Figure 4-11 a et b). Ces valeurs sont nettement inférieures à celles précédemment rapportées dans la littérature (65 - $68''$)^{3,4,9} indiquant une meilleure homogénéité d'orientation des plans atomiques. Les Figure 4-11 c et d montrent que les largeurs à mi-hauteur obtenues par mesures en configuration θ - 2θ , sont similaires à celles des pics de diffraction des *rocking curves*. On peut ainsi en déduire que l'élargissement des pics de diffraction est essentiellement dû aux contraintes internes des cristaux qui impactent l'orientation et l'espacement des plans atomiques.

Les Figure 4-11 a et b montrent ensuite que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est plus grande pour les plans $\{100\}$ que $\{400\}$. Or, elles devraient être égales puisqu'il s'agit des désorientations des mêmes plans d'atomes. Nous pouvons expliquer ce résultat en supposant que l'état de contrainte interne est plus élevé à proximité de la

surface que dans le volume des cristaux à cause de leur manipulation. En effet, l'épaisseur de cristal caractérisée est d'autant plus grande que l'angle de diffraction est élevé : 23 μm pour les plans {400} contre 6 μm pour les plans {100} (calcul réalisé à partir du coefficient d'atténuation linéaire des rayons X de la référence 13). Ainsi, la mesure réalisée sur les plans {100} sera plus sensible à la désorientation des plans d'atomes en surface que celle réalisée avec les plans {400}, pour lesquels le volume de l'échantillon contribue plus largement. On observerait donc bien une largeur à mi-hauteur du pic de diffraction par les plans {100} plus importante que celle par les plans {400}.

Nous avons donc utilisé la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction par les plans {400} pour estimer l'état de contrainte dans les cristaux de la Figure 4-10. Nous avons calculé les états de contraintes à partir du module de Young ($E_{100} = 30,2 \text{ GPa}$) et du module de cisaillement ($G_{100} = 3,9 \text{ GPa}$) déterminés dans la référence 17. Ces modules sont reliés aux contraintes normale (σ_{100}) et tangentielle (τ_{100}) par les relations suivantes :

$$\sigma_{100} = E_{100} \cdot \frac{\Delta d_{100}}{d_{100}} \quad 4-1$$

$$\tau_{100} = G_{100} \cdot \tan(\Delta\omega_{100}) \quad 4-2$$

Avec d_{100} la distance entre deux plans {100}, reliée à l'angle de Bragg θ_{100} par la relation de Bragg ($2 \cdot d_{100} \cdot \sin(\theta_{100}) = \lambda$, avec λ la longueur d'onde du rayonnement incident), $\frac{\Delta d_{100}}{d_{100}} = \frac{\Delta\theta_{100}}{\tan(\theta_{100})}$ la variation de distance entre plans {100} due aux contraintes normales déterminée à partir de la relation de Bragg, et $\Delta\omega_{100}$ l'angle de déformation d'une maille cubique de MAPbBr₃ contrainte en cisaillement.

Or, par définition des plans {400} :

$$d_{100} = 4 \cdot d_{400}$$

D'où :

$$\Delta d_{100} = 4 \cdot \Delta d_{400}$$

Nous pouvons ainsi réécrire les équations 4-1 et 4-2 en fonction des données pour la diffraction par les plans {400} :

$$\sigma_{100} = E_{100} \cdot \frac{\Delta d_{400}}{d_{400}} = E_{100} \cdot \frac{\Delta\theta_{400}}{\tan(\theta_{400})} \quad 4-3$$

$$\tau_{100} = G_{100} \cdot \tan(\Delta\omega_{400}) \quad 4-4$$

Pour les deux cristaux de la Figure 4-10, en considérant que la variation Δd_{400} n'est due qu'à des contraintes normales aux plans {400}, elles seraient de l'ordre de 300 MPa ($\sigma_{100} = 30,2 \cdot 10^3 \times \frac{18}{3600} \times \frac{1}{\tan(29,8)}$). De même, des contraintes uniquement en cisaillement devraient être de 20 MPa ($\tau_{100} = 3,9 \cdot 10^3 \times \tan\left(\frac{18}{3600}\right)$). Comme les contraintes présentent un caractère mixte normale/cisaillement, ces deux valeurs représentent des valeurs maximales.

Nous avons ensuite estimé les inhomogénéités de contraintes et d'orientation cristalline dans ces deux cristaux. Nous avons pour cela utilisé un autre goniomètre, permettant de déplacer précisément les cristaux de façon automatisée, et donc de voir l'évolution des pics de diffraction en fonction de la zone du cristal irradiée par les rayons X. Cette zone avait une largeur d'environ $90\ \mu\text{m}$ et une longueur supérieure à celle du cristal (cf. Figure 4-12.a et b). La source de rayons X de l'équipement utilisé était la raie $K\alpha_1$ du Mo, permettant de caractériser $15\ \mu\text{m}$ de l'épaisseur des cristaux pour les plans $\{400\}$ de MAPbBr_3 .¹³ La Figure 4-12 compare les diffractogrammes de *rocking curves* obtenus pour les deux cristaux de la Figure 4-10. Il apparaît que la largeur à mi-hauteur de tous les pics est d'environ $54''$ ($0,015^\circ$), correspondant à la divergence du faisceau émis par la source de rayons X. Dans ces conditions, le diffractogramme est limité par la résolution de l'appareillage et il n'a pas été possible de déduire l'état de contrainte dans une zone donnée à partir de la forme des pics et leur largeur à mi-hauteur. Néanmoins, on observe des différences entre les deux échantillons.

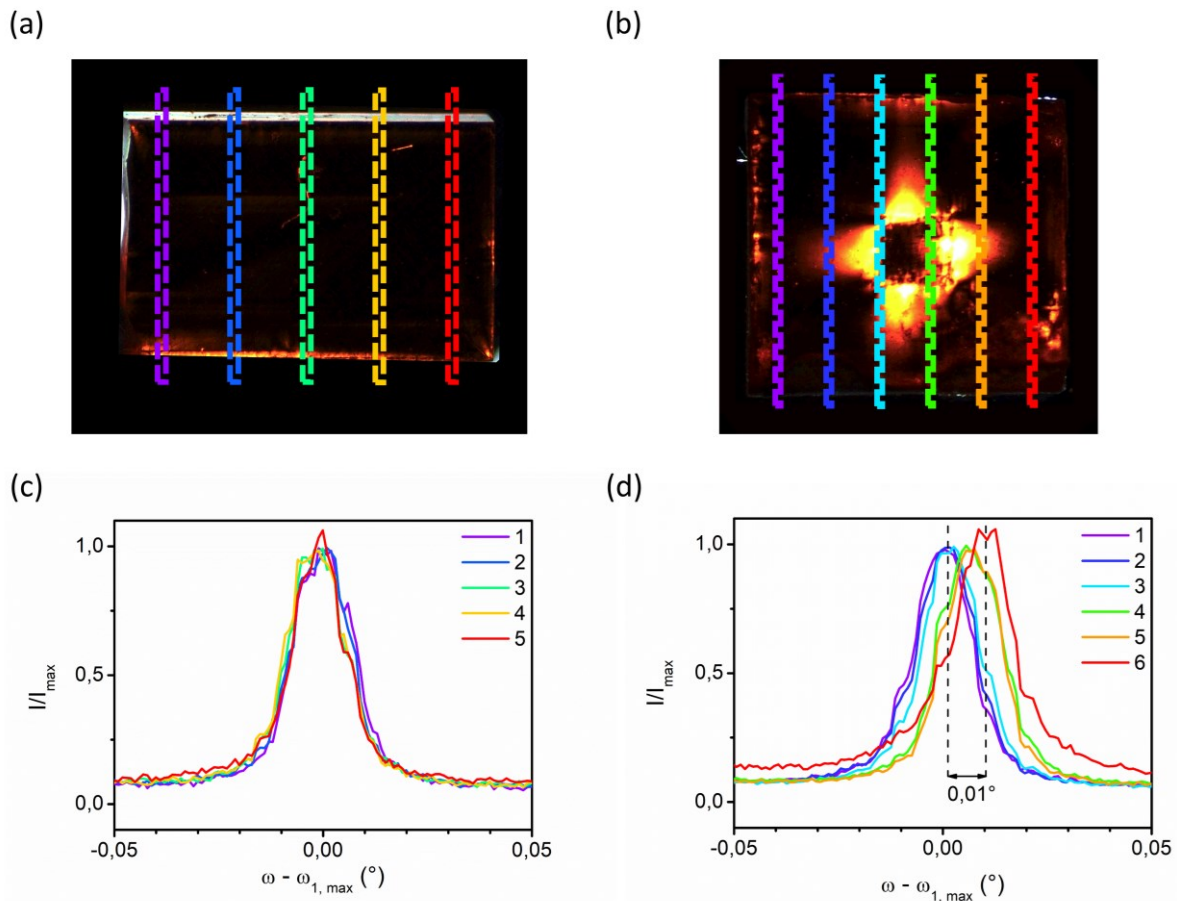


Figure 4-12. Le diffractogramme (c) correspond au cristal de la Figure 4-10.a (avec convection forcée), et le diffractogramme (d) au cristal de la Figure 4-10.b (sans convection forcée). (a), (b) Représentation des zones pour lesquels les diffractogrammes (c) et (d) ont été effectués. (c) et (d) *Rocking curves* pour la raie $K\alpha_1$ du Mo diffractée par les plans $\{400\}$ de MAPbBr_3 .

D'une part, le cristal élaboré en régime de convection forcée (Figure 4-10.a) présente une structure très homogène : il diffracte les rayons X au même angle (à $\pm 0,001^\circ$, le plus faible pas d'acquisition des diffractogrammes) quelle que soit la portion du cristal irradié (Figure 4-12.c). De son côté, le cristal élaboré sans convection forcée (Figure 4-10.b) diffracte les rayons X à des angles variant jusqu'à $0,01^\circ$ en fonction de la portion du cristal irradiée (Figure 4-12.d). Cette dernière mesure a été confirmée pour un autre cristal, élaborés dans les mêmes conditions que celui de la Figure 4-10.b. Expliquer ce décalage par des contraintes requerrait la présence dans ces cristaux de contraintes normales ou tangentielles de plus de 1 GPa ou 40 MPa respectivement, d'après les équations 4-3 et 4-4. Ne connaissant pas le seuil de rupture du matériau, on peut se demander si de telles contraintes sont possibles et s'il ne faut plutôt y voir la présence d'un sous joint de grain.

Ainsi, les contraintes présentes dans les cristaux peuvent être relativement étendues et sont principalement liées aux premières étapes de la croissance (germe et reprise). Les cristaux réalisés en régime de convection forcée présentent la structure la plus homogène (faible dépolarisation de la lumière et position de pics de diffraction identique). On voit néanmoins, même pour les cristaux présentant une structure moins homogène, que les états de contrainte des cristaux n'ont pas un fort impact sur la cohérence de la structure cristalline puisque la diffraction des rayons X montre des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction extrêmement réduites ($\leq 26''$).

Des distorsions locales de la structure peuvent néanmoins exister, comme celles générées au niveau de dislocations.

3.2. Caractérisation des dislocations

3.2.1. Sources et directions de propagation des dislocations dans les cristaux

La Figure 4-13 montre l'attaque chimique de la face supérieure d'un cristal réalisé à partir d'un germe de qualité cristalline médiocre.

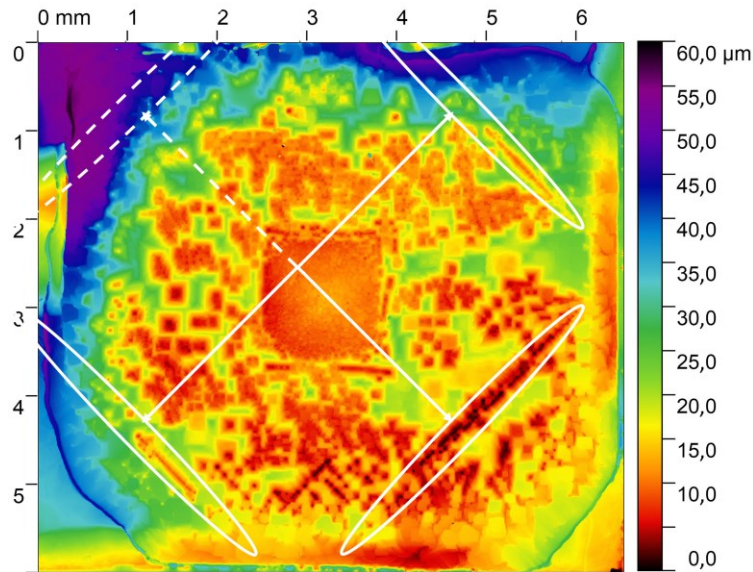


Figure 4-13. Figures d'attaques sur la face supérieure d'un cristal observées au profilomètre optique.

L'image au profilomètre optique révèle une très forte densité de dislocations sur la partie à la verticale du germe. Le fait que cette zone redessine presque parfaitement le germe indique que les dislocations se sont propagées depuis le germe perpendiculairement à la face supérieure (100) du cristal final. Nous en déduisons donc que dans cette structure les directions $\langle 100 \rangle$ sont des directions de propagation favorable pour les dislocations. On remarque également trois lignes de dislocations à égale distance du germe – par symétrie, on s'attend à une quatrième ligne, mais cette dernière n'est pas visible car située dans une zone où il n'y a pas eu d'attaque chimique. La disposition de ces lignes montre qu'il ne peut pas s'agir de dislocations se propageant suivant des directions $\langle 100 \rangle$ issues d'inclusions réparties sur les faces du cristal, ni de dislocations se propageant suivant des directions $\langle 110 \rangle$. Dans les deux cas, elles intercepteraient alors la face (100) suivant des lignes parallèles aux arêtes du cristal. On peut par contre penser que ces dislocations se sont propagées dans des directions $\langle 111 \rangle$ à partir d'une ou plusieurs inclusions proches du germe, formées au moment de la reprise de croissance. La répulsion mutuelle entre dislocations se propageant dans une direction $\langle 111 \rangle$ conduiraient à leur répartition suivant une ligne.

A partir de l'étude des figures d'attaques sur un grand nombre de cristaux, il apparaît que les dislocations proviennent surtout du germe et/ou des premiers instants de la croissance. En conséquence, il est possible de tirer les mêmes conclusions pour les dislocations que pour les contraintes internes. Les conditions de croissance permettant la croissance des germes de la plus haute qualité cristalline et avec le moins d'instabilités de croissance au moment de la reprise devraient mener à l'élaboration de cristaux contenant moins de dislocations. Nous n'avons par contre pas observé de corrélation claire entre quantité de dislocations et état de contrainte interne du matériau.

3.2.2. Impact du profil de température sur la densité de dislocations

Afin de mettre en évidence l'impact du profil de température nous ne considérerons dans un premier temps que les croissances réalisées en régime de convection naturelle. Les dislocations ont été révélées par attaque chimique au DMF de la face supérieure de chaque monocristal. Le comptage des figures d'attaques en huit zones différentes a permis d'estimer les densités de dislocation moyenne pour chaque monocristal, et donc de représenter les statistiques de densité de dislocations pour les trois profils de température (Figure 4-14). La zone directement à la verticale des germes n'a pas été prise en compte. Notons que les tentatives pour compter les figures d'attaques par traitement d'image (logiciel ImageJ) n'ont pas donné de bons résultats, et pour cela, nous avons privilégié un comptage manuel fastidieux mais plus précis.

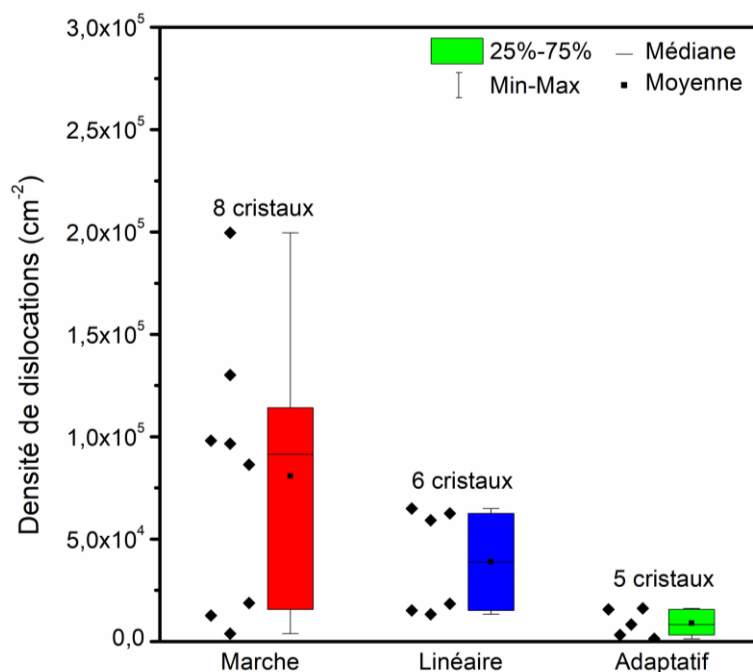


Figure 4-14. Densité de dislocations autour de la zone à la verticale des germes pour chaque profil de température utilisé hors régime de convection forcée dans le DMF.

Cette figure présente le maximum, la médiane, la moyenne, et le minimum des densités de dislocation estimés pour les cristaux issus de chacun des trois profils de température. On constate que la quantité de dislocations (médiane) est d'autant plus basse et reproductible (valeurs entre le 25^{ème} et le 75^{ème} percentile d'autant plus resserrées) que l'augmentation de température, donc de la sursaturation, est graduelle : *profil adaptatif de 4 h < profil linéaire de 4 h < marche de température à 85°C*. En plus du germe, les sources principales de dislocations sont d'éventuelles inclusions dans la structure. Ainsi, l'augmentation plus graduelle de la température peut contribuer à réduire la densité de dislocation en limitant l'incorporation d'inclusions en cours de croissance (comme semble le montrer l'étude des centres diffuseurs présentée plus loin, partie 4.4).

La Figure 4-13 montre clairement l'importance du germe et de la reprise de croissance sur la densité de dislocations. En particulier, une dissolution marquée des coins et arêtes du germe peut constituer une cause majeure de dislocations. Par ailleurs, l'incorporation d'inclusions, autres sources de dislocations, peut être limité en stabilisant l'interface cristal/solution par un régime de convection forcée. Nous avons donc étudié l'impact de ces deux améliorations sur la densité de dislocations.

3.2.3. Impact du masquage du germe et du régime de convection sur la densité de dislocations

Le masquage des germes utilisé pour les croissances en régime de convection forcée empêche la dissolution des coins et arêtes du germe, ce qui évite des croissances instables au moment de la reprise. Ce masquage est donc favorable pour réduire la densité de dislocation dans les cristaux élaborés. Il a ainsi conduit à des cristaux avec des densités de dislocations faibles, de l'ordre de $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (Figure 4-15).

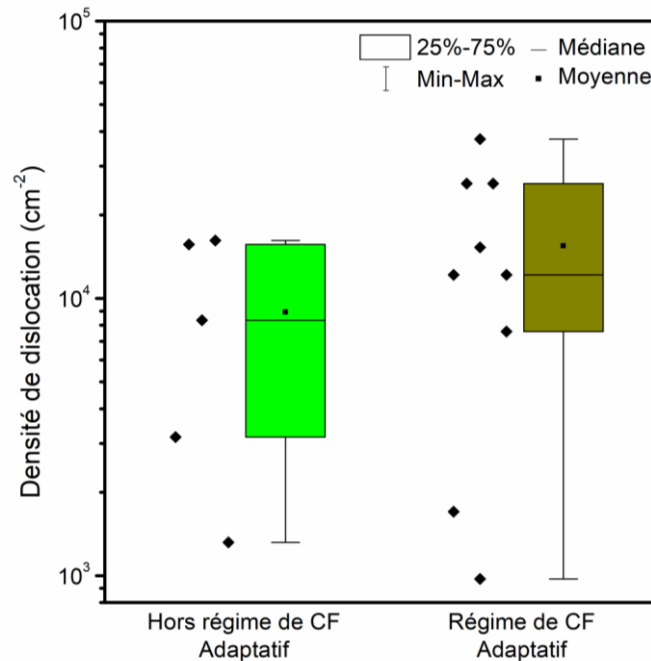
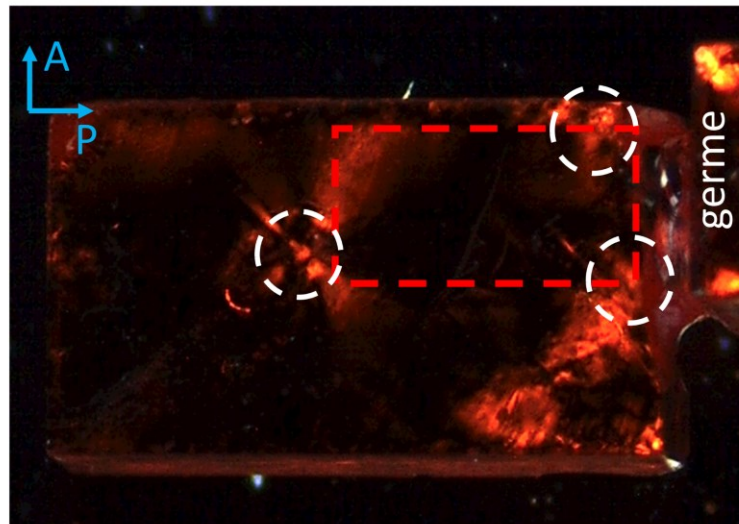


Figure 4-15. Densité de dislocations autour de la zone à la verticale du germe pour les profils adaptatifs utilisés hors et en régime de convection forcée (CF) dans le DMF.

Le passage d'un régime de convection naturelle à un régime de convection forcée, en stabilisant l'interface cristal/solution, devrait être plus favorable à l'obtention de cristaux contenant moins d'inclusions, sources de dislocations. Néanmoins, une telle tendance n'apparaît pas clairement Figure 4-15, le régime de convection forcé semblant même légèrement moins favorable. Il est important de se rappeler ici le mode de croissance singulier observé dans le DMF en régime de convection forcée avec des croissances qui débutent de manière asymétrique avant de se re-symétriser en fin de croissance. Pour voir si ce changement pouvait expliquer la relative dégradation de la densité de dislocation

avec l'utilisation de la convection forcée, nous avons réalisé l'étude d'un cristal élaboré en convection forcée par attaque chimique et photoélasticimétrie (Figure 4-16).

(a)



(b)

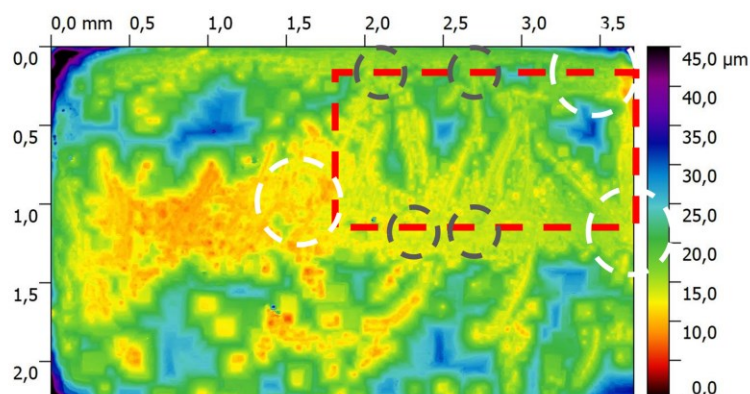


Figure 4-16. Monocristal fait croître en régime de convection forcée dans le DMF. (a) Observation à la loupe binoculaire entre polariseur et analyseur croisés. (b) Observation au profilomètre optique après attaque chimique. Le rectangle rouge représente les dimensions du cristal au moment de la transition vers une croissance à plusieurs faces. Les cercles blancs représentent des sources de dislocations associées à de fortes contraintes internes, et les gris d'autres sources de dislocations.

L'image de photoélasticimétrie montre des contraintes localisées situées en plusieurs endroits de la surface du cristal au moment de la transition vers une croissance sur plusieurs faces. L'observation de la figure d'attaque au profilomètre optique montre que ces défauts agissent comme des sources de dislocation. Ainsi, ces contraintes localisées correspondraient à des inclusions solides ou de solution de croissance, sources de dislocation. Ces inclusions augmentent donc la densité de dislocation des cristaux élaborés en convection forcée par rapport aux cristaux élaborés en convection naturelle exempts de

telles inclusions. De plus, la plus grande variabilité des densités de dislocations observée en convection forcée (Figure 4-15) serait due à la non reproductibilité de l'apparition de ces inclusions.

Comme nous l'avons vu, les inclusions sont des défauts importants car, au-delà de leur présence dans le cristal, elles peuvent induire d'autres défauts comme les dislocations. Nous avons donc pris un soin tout particulier à caractériser ce type de défaut.

4. Caractérisation des inclusions

4.1. Observation des inclusions par microscopie optique

Les premières inclusions étudiées ont été les plus marquantes, à savoir celles apparaissant dans les monocristaux de MAPbBr_3 élaborés en solution aqueuse de HBr. Ces cristaux présentent des secteurs de croissance opaques (Figure 4-17.a). L'image de gauche montre l'un de ces cristaux observés à faible grossissement en lumière transmise. La zone plus transparente, au centre du cristal, correspond au secteur de croissance associé à la face (100) au-dessus du germe. Cette zone était en effet d'autant plus étroite que la face (100) du cristal disparaissaient au profit de faces $\{110\}$. L'image de droite (Figure 4-17.b) montre un volume opaque de ce même cristal à plus fort grossissement ($\times 20$) en lumière réfléchie. Elle a été reconstituée grâce au logiciel d'acquisition à partir d'images prises à différents plans focaux répartis dans environ 1 mm d'épaisseur du cristal.

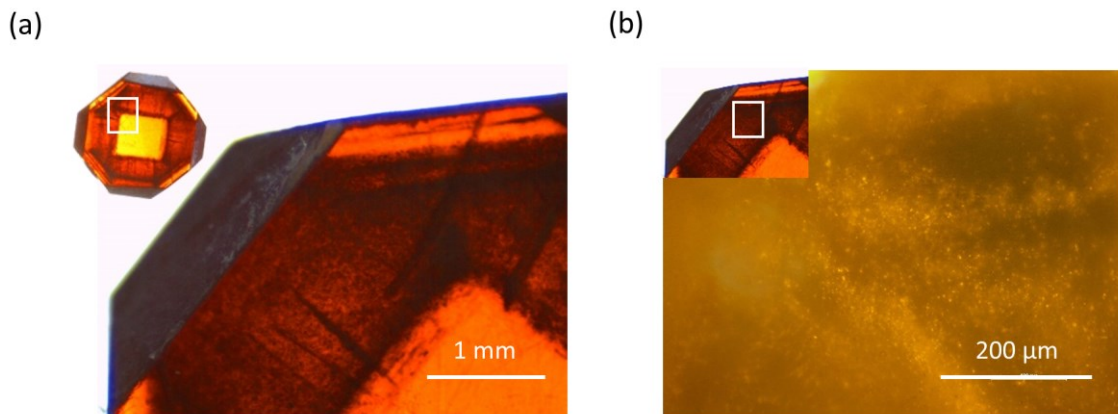


Figure 4-17. Observation d'un cristal obtenu en solution aqueuse de HBr à 3,5 mol/L (a) en transmission et (b) en réflexion.

La Figure 4-17.b montre de nombreuses inclusions micrométriques sous la forme de volumes plus lumineux (réfléchissants) que le reste du cristal. Elles ont été comptées à plus fort grossissement ($\times 100$, Figure 4-18). Le champ de vision étant connu, il restait à déterminer l'épaisseur de cristal dans laquelle un objet apparaît net pour calculer la densité d'inclusions. Cette épaisseur, appelée profondeur de champ (z_{tot}), a été calculée à partir des caractéristiques du microscope (pour un grossissement $Gr = 100$: ouverture numérique, $ON = 0,90$; résolution spatiale, $RS = 0,5 \mu\text{m}$) et de la référence 18 ($z_{tot} = \frac{\lambda}{ON^2} + \frac{RS}{G \cdot ON}$). Elle vaut $1 \mu\text{m}$ à la longueur d'onde de 800 nm. Nous avons ainsi pu estimer une densité d'inclusions de l'ordre de 10^8 cm^{-3} dans le cristal de la Figure 4-17.

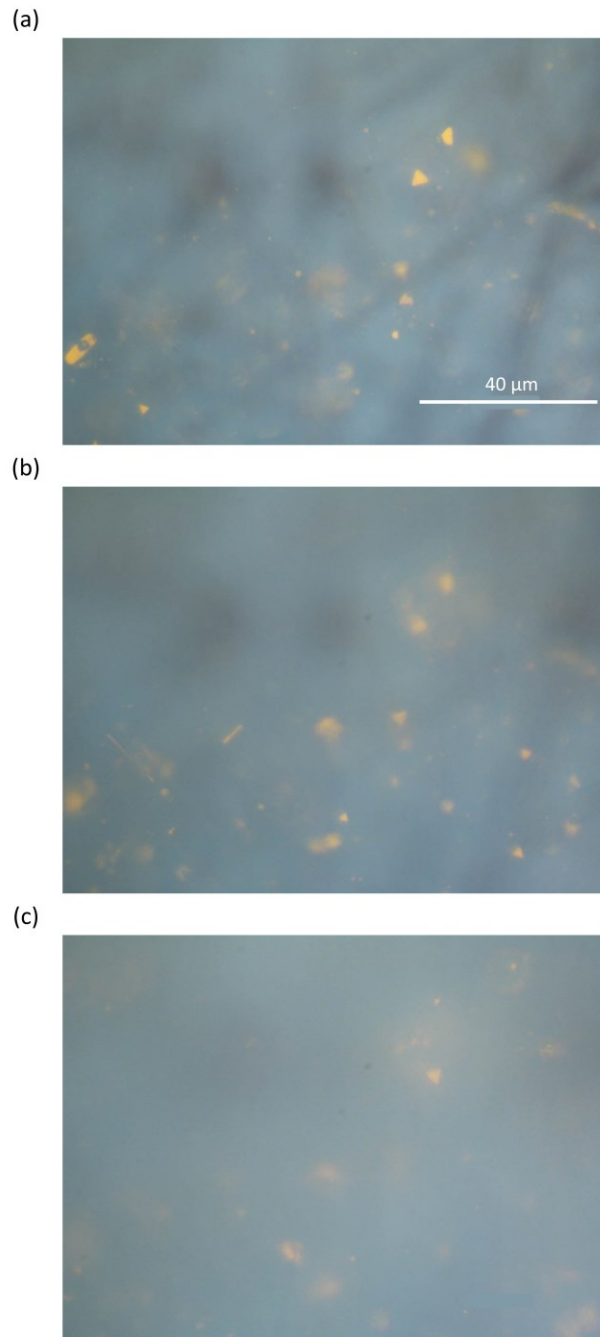


Figure 4-18. Observation au microscope optique du cristal de la Figure 4-17 en réflexion. Les différentes images correspondent à la même zone du cristal, le plan d'observation étant situé à différentes profondeurs dans le cristal.

Dans les cristaux élaborés dans le DMF, aucune inclusion micrométrique n'a été directement observée en lumière réfléchiée. Nous avons tout de même pu en mettre en évidence en observant au microscope optique un monocristal traversé par un faisceau de laser He-Ne dans le plan focal du microscope (observation à angle droit, Figure 4-19). Les inclusions apparaissaient alors par diffusion de la lumière. Le signal étant faible, ces images sont beaucoup plus bruitées que des observations en lumière réfléchiée et il n'est pas facile de distinguer les centres diffuseurs du bruit de fond. Ainsi, pour être sûr de ne

compter que des centres diffuseurs liés à des inclusions dans le volume du cristal, nous n'avons compté que ceux qui deviennent de plus en plus net en fonction de la profondeur de cristal observée. Les deux centres diffuseurs mis en évidence à la Figure 4-19 ont ainsi été comptés comme des inclusions. La profondeur de champ pour les images de la Figure 4-19 est de $4\ \mu\text{m}$ à la longueur d'onde de $800\ \text{nm}$ (pour un grossissement $\text{Gr} = 20$: ouverture numérique, $\text{ON} = 0,45$; résolution spatiale, $\text{RS} = 2\ \mu\text{m}$).¹⁸ Nous avons ainsi pu estimer une densité d'inclusions de l'ordre de $10^7\ \text{cm}^{-3}$.

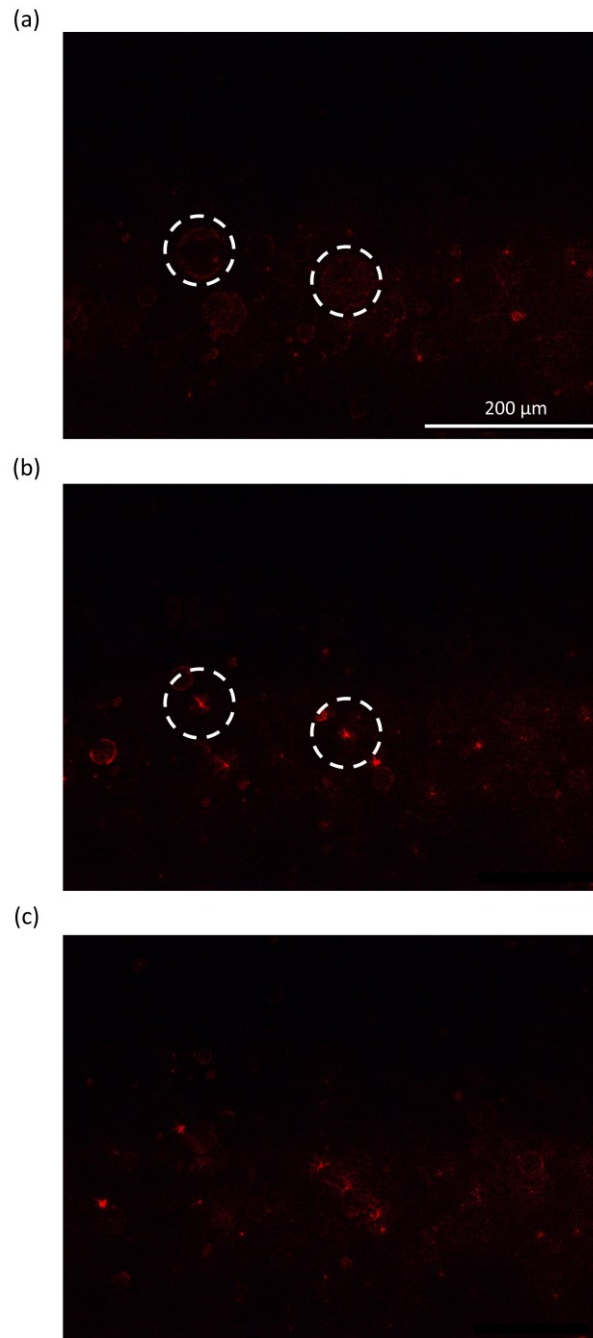


Figure 4-19. Observation au microscope optique du monocristal de la Figure 4-9 traversé par un faisceau de laser He-Ne. Les différentes images correspondent à la même zone du cristal, le plan d'observation étant situé à différentes profondeurs dans le cristal.

Les cristaux de MAPbBr_3 élaborés dans le DMF et en solution aqueuse de HBr contiennent donc des inclusions de dimensions micrométriques respectivement en densité de 10^7 cm^{-3} et 10^8 cm^{-3} . Cela représente une fraction volumique d'inclusions de l'ordre de 10 ppm dans les cristaux élaborés dans le DMF, et 100 ppm pour ceux élaborés en solution aqueuse. Des méthodes de caractérisation sensibles au ppm sont nécessaires pour obtenir des informations sur la composition chimique de ces inclusions. Nous avons donc étudié la pureté des cristaux de MAPbBr_3 par ICP-MS et RMN ^1H .

4.2. Caractérisation des impuretés dans les cristaux de MAPbBr_3

Sylvie Motellier du CEA Grenoble a réalisé deux campagnes d'ICP-MS à l'aide d'un spectromètre Agilent 7700x. Cet équipement fait partie de la plateforme Nano ID et est supporté par l'investissement français d'avenir ANR-10-EQPX-39. Les impuretés présentes dans les cristaux de MAPbBr_3 , peuvent avoir plusieurs origines : verrerie, précurseurs, solvant, pollutions liées à l'environnement de travail, etc. Nous pouvons nous attendre à des impuretés de l'ordre du ppm en fraction massique pour le calcium, le potassium, et l'argent (certificat d'analyse du fournisseur pour le lot de précurseurs PbBr_2 utilisé), ainsi qu'à du calcium, du sodium, du bore, du magnésium, du potassium, et du silicium (verre borosilicaté des flacons utilisés pour les croissances).

Pour la première campagne de mesures, nous avons décidé d'analyser des cristaux que nous avons fait croître dans le DMF sous différentes sursaturations relatives (dans la gamme de 4 % à 41 %). Les mécanismes usuels d'incorporation d'impuretés sous forme ioniques ou d'inclusions de solvant nous laissaient penser que le taux d'incorporation d'impureté augmenterait avec la sursaturation.¹⁹ Pour tester cette hypothèse, nous avons veillé à choisir des monocristaux élaborés à partir des mêmes lots de précurseurs et de solvant afin de garantir que les cristaux aient été réalisés dans des solutions de croissance à mêmes teneurs en impuretés. La Figure 4-20 montre les portions de cristaux prélevées pour constituer les 5 échantillons analysés. Suivant le cristal et le moment de la croissance (proche du germe ou éloigné) la sursaturation correspondante est différente.

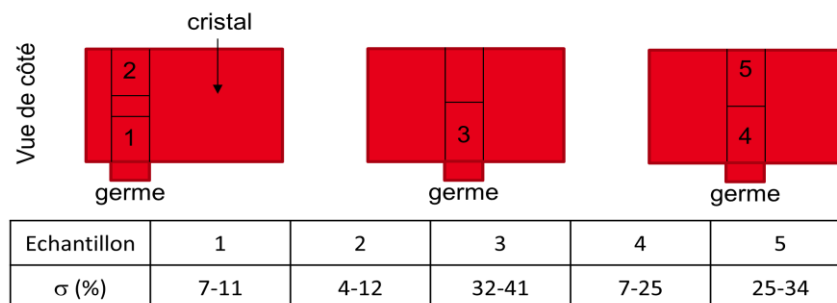


Figure 4-20. Schéma des 5 échantillons prélevés dans trois monocristaux élaborés dans le DMF pour la première campagne d'analyses ICP-MS. Les échantillons 1 et 2 proviennent d'un cristal élaboré en régime de convection forcée. L'échantillon 3 provient d'un cristal obtenu en utilisant la *marche de température à 85°C*, et les échantillons 4 et 5 le *profil linéaire de 4 h*.

Ces échantillons ont systématiquement été prélevés au-dessus du germe pour que deux échantillons d'un même cristal aient un nombre de dislocations similaire. Une densité de dislocations trop différente pourrait modifier le nombre de site d'incorporation d'impuretés. Chacun des échantillons prélevés avec une lame de scalpel neuve était constitué d'un morceau de monocristal d'environ 10 mg. Ils ont été rincés puis dissous dans 10 mL de solution aqueuse de HCl à 5 % mas. Cette solution a été préparée à partir de HCl ultra pur à 30 % mas utilisé en routine avec l'équipement d'ICP-MS et d'eau déionisée (résistivité de 18,2 M Ω à 20°C). Une solution d'analyse témoin a également été préparée, c'est-à-dire une solution aqueuse de HCl à 5 % mas sans MAPbBr₃ dissous. Seuls les éléments présents en plus grandes quantités que dans la solution d'analyse témoin seront considérés comme des impuretés.

Pour l'interprétation des résultats, il est important de rappeler le principe de l'ICP-MS. Cette méthode d'analyse permet la détection des impuretés en deux étapes. La première consiste à ioniser l'échantillon dans un plasma. L'énergie de ce plasma permet en général d'arracher un seul électron par espèce chimique. Les espèces chimiques ainsi ionisées sont mono ou polyatomiques. Elles sont ensuite détectées dans un spectromètre de masse, qui permet la quantification des espèces pour chaque rapport masse molaire sur charge (m/z).

Les analyses ont été faites pour les valeurs des rapports m/z de tous les éléments chimiques stables et de numéro atomique compris entre 3 et 83, exceptés les gaz rares, l'oxygène, le fluor, et le chlore. Toutefois, la présence de carbone et d'azote dans la pérovskite nous empêche de détecter d'éventuelles impuretés organiques. Ces analyses ont été faites en mode semi-quantitatif. Ainsi, les quantités d'impuretés estimées ne sont pas des valeurs absolues, mais elles peuvent néanmoins être comparées d'un échantillon à l'autre et l'ordre de grandeur de la concentration de ces impuretés est significatif.

Les concentrations massiques significatives pour les différents rapports m/z sont représentés Figure 4-21, pour les 5 échantillons.

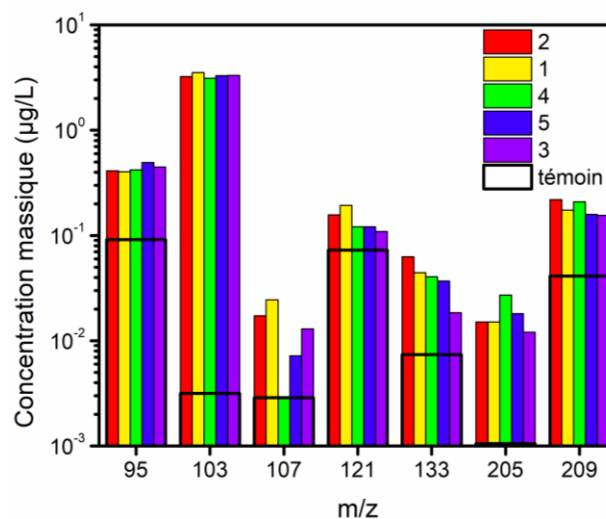


Figure 4-21. Concentration massique des différents rapport m/z présents dans les cinq échantillons analysés en plus grande quantité que dans le solvant d'analyse seul.

Comme expliqué, un seul électron étant généralement arraché, les rapports m/z correspondent souvent directement à la masse molaire de l'espèce détectée. Certaines précautions doivent néanmoins être prises. Par exemple, le rapport $m/z = 103$ correspondrait au rhodium. Toutefois, étant donné la concentration élevée du plomb en solution (0,4 g/L, soit 10^6 fois supérieure à celle du signal $m/z = 103$), et la forte abondance isotopique du plomb ^{206}Pb (24 % mas),²⁰ nous supposons que ce signal correspond à $^{206}\text{Pb}^{2+}$. Cette hypothèse est renforcée par le fait que Rh^{3+} a un rayon ionique plus de 30 % différent de celui du Pb^{2+} (0,67 Å contre 1,19 Å, en coordinence VI)²⁰ et une charge électronique positive de plus que lui. D'après les règles de Goldschmidt, le rhodium ne devrait donc pas pouvoir être incorporé sous forme ionique dans la structure non contrainte de la pérovskite MAPbBr_3 . Ensuite, les signaux $m/z = 95$ et 121, qui correspondraient au molybdène et à l'antimoine, correspondent plutôt à des espèces polyatomiques faisant intervenir des espèces présentes en solution ou dans le plasma d'argon, respectivement : BrO^+ (ou ArKO^+),²¹ et BrAr^+ . Cette hypothèse est également renforcée par le fait que, selon les règles de Goldschmidt, les charges électroniques et les rayons ioniques du molybdène et de l'antimoine diffèrent trop de ceux du plomb pour être incorporées dans la structure non contrainte de la pérovskite MAPbBr_3 .²⁰ Enfin, les signaux restant ($m/z = 107, 133, 205,$ et 209) ne peuvent pas être des espèces polyatomiques faisant intervenir les espèces en solution ou l'argon. De plus, d'après les règles de Goldschmidt, les éléments chimiques correspondant, c'est-à-dire l'argent, le césium, le thallium, et le bismuth, sont compatibles avec une structure pérovskite en substitution au plomb ou au méthylammonium dans MAPbBr_3 .^{20,22} Nous pouvons ainsi considérer qu'il s'agit bien d'impuretés incorporées dans les cristaux. La présence d'argent peut être reliée au précurseur PbBr_2 , dont le certificat d'analyse indique 0,6 ppm (ramené en fraction massique dans MAPbBr_3). L'origine des autres impuretés (Cs, Tl et Bi) n'a pas pu être identifiée.

Le Tableau 4-2 présente les ordres de grandeur associés à chacune de ces impuretés, ramenés en fraction massique d'impureté dans MAPbBr_3 .

Impureté	Ag	Cs	Tl	Bi
Fraction massique (ppm)	0,01	0,01	0,01	0,1

Tableau 4-2. Ordre de grandeur des fractions massiques des impuretés estimées par ICP-MS dans les cristaux obtenu dans le DMF.

Il montre que les impuretés argent, césium, et thallium sont présentes en quantités de l'ordre de 0,01 ppm, et que le bismuth l'est en quantité de l'ordre de 0,1 ppm.

La Figure 4-22 présente la fraction massique d'impureté dans MAPbBr_3 pour chaque échantillon en fonction de la sursaturation relative moyenne en solution pendant sa croissance. Les barres d'incertitudes des fractions massiques ont été estimées par propagation des erreurs en considérant une incertitude de 1 ng/L sur la concentration en

élément due à la limite de résolution de l'ICP-MS, et une erreur de pesée des échantillons et du solvant de 1 mg.^a

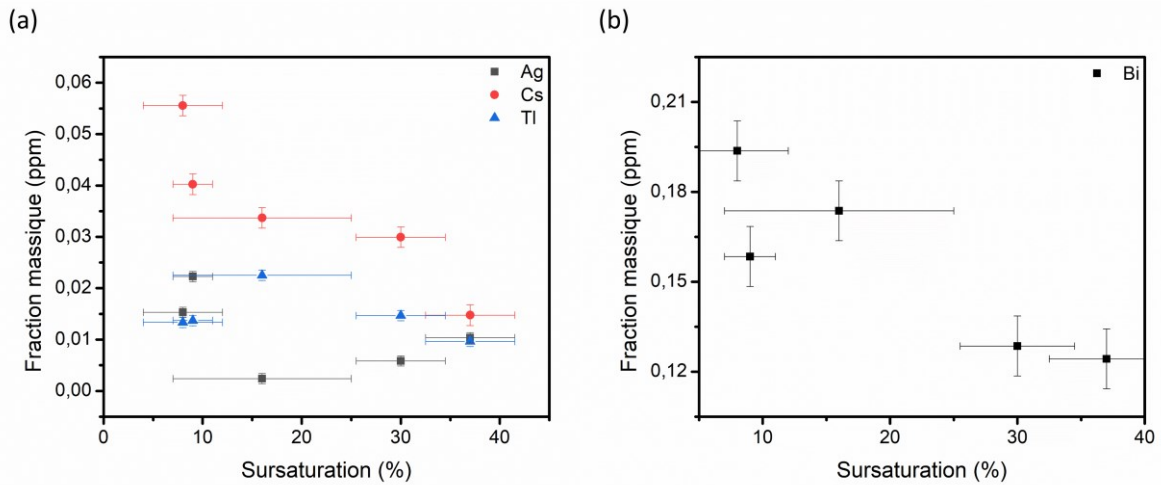


Figure 4-22. Fractions massiques de (a) l'argent, le césium, le thallium, et (b) le bismuth dans les échantillons de la Figure 4-20 en fonction de la sursaturation relative moyenne pendant la croissance des cristaux.

Cette figure montre que les taux d'impuretés du Cs et du Bi ont tendance à être d'autant plus faibles que la sursaturation est élevée. Cette observation semble contraire aux mécanismes d'incorporation d'impuretés. La Figure 4-23 permet de proposer une explication. Elle présente la fraction massique d'impureté dans MAPbBr_3 pour chaque échantillon en fonction de la température moyenne en solution pendant sa croissance.

^a La fraction massique est exprimée par :

$$w_i = \frac{m_{\text{solvant}}}{\rho_{\text{solvant}} \cdot m_{\text{cristal}}} \cdot C_i$$

Avec m_{cristal} la masse de cristal dissoute dans la masse de solvant m_{solvant} de masse volumique ρ_{solvant} , C_i la concentration massique en impureté i , et w_i la fraction massique correspondante. Par propagation des erreurs, l'incertitude sur w_i est :

$$\Delta w_i = \left(\left(\frac{m_{\text{solvant}}}{\rho_{\text{solvant}} \cdot m_{\text{cristal}}} \right)^2 \cdot (\Delta C_i)^2 + \left(\frac{C_i}{\rho_{\text{solvant}} \cdot m_{\text{cristal}}} \right)^2 \cdot (\Delta m_{\text{solvant}})^2 + \left(\frac{-C_i \cdot m_{\text{solvant}}}{\rho_{\text{solvant}} \cdot m_{\text{cristal}}^2} \right)^2 \cdot (\Delta m_{\text{cristal}})^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

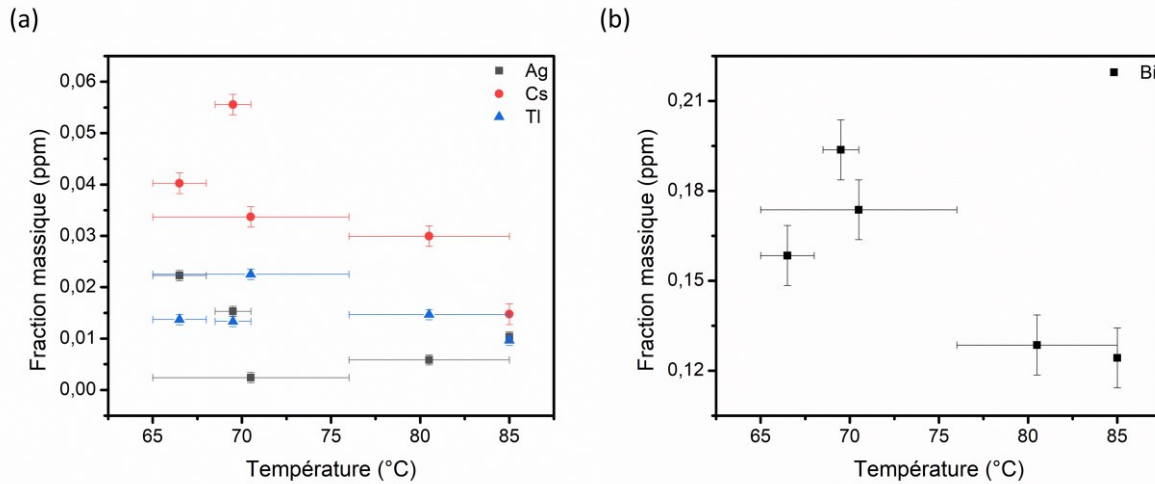


Figure 4-23. Fractions massiques de (a) l'argent, le césium, le thallium, et (b) le bismuth dans les échantillons de la Figure 4-20 en fonction de la température consigne moyenne pendant la croissance des cristaux.

Cette figure tend à montrer que les impuretés sont d'autant moins incorporées que la température en solution est élevée. Ce plus faible taux d'incorporation pourrait alors être expliquée par une désorption des impuretés de la surface des cristaux d'autant plus rapide que la température est élevée. Ainsi, même si les plus fortes sursaturations accélèrent la vitesse d'avancement des marches de croissance et augmente leur capacité à englober les impuretés, l'augmentation de la température associée pourrait diminuer le taux d'impuretés adsorbées à la surface. Si ce dernier effet est plus fort que les deux premiers, on aboutit à des croissances à plus faible taux d'incorporation d'impuretés. On voit ici un avantage des croissances en solubilités rétrogrades. L'augmentation de la sursaturation se faisant par augmentation de la température, les fortes sursaturations ne sont pas nécessairement synonymes de plus forte incorporation d'impuretés.

Nous avons réalisé une deuxième campagne d'analyses ICP-MS dans les mêmes conditions pour un cristal également élaboré dans le DMF mais à partir de précurseur PbBr_2 moins pur (99 % mas au lieu de 99,999 % mas) et un cristal élaboré en solution aqueuse de HBr à 3,5 mol/L. L'échantillon à analyser du cristal élaboré en solution aqueuse a été sélectionné dans la partie opaque du cristal. Ces deux échantillons ont été comparés à un morceau de l'un des cristaux analysés durant la première campagne de mesures. De même que pour la première campagne de mesures, nous avons détecté le césium, le thallium, et le bismuth comme impuretés. Toutefois, l'argent n'était cette fois pas présent en quantité significative. Les impuretés de thallium et de bismuth sont en mêmes proportions que pour les cristaux élaborés dans le DMF (respectivement 0,01 ppm et 0,1 ppm, cf. Tableau 4-2). Il y a par contre dix fois plus de césium dans le cristal élaboré à partir de PbBr_2 moins pur et cent fois plus dans celui élaboré en solution aqueuse, soit, respectivement, de l'ordre de 0,1 ppm et 1 ppm en fraction massique. Ainsi, l'élaboration

de cristaux à partir de PbBr_2 moins pur ou en solution aqueuse de HBr mène à des cristaux contenant davantage de césium.

Concernant les cristaux réalisés en solution aqueuse de HBr , la présence d'inclusions dans les secteurs de croissance $\{110\}$ corrélée à la plus forte teneur en césium pourrait être expliquée par la croissance en hétéroépitaxie d'une phase contenant du césium. Cela nécessiterait une affinité particulière de cette phase avec les faces $\{110\}$ de MAPbBr_3 .

De la température ambiante jusque dans la gamme de température de croissance des cristaux, la phase cristalline stable de CsPbBr_3 est orthorhombique, et a pour paramètres de maille $a = 8,21 \text{ \AA}$, $b = 8,26 \text{ \AA}$, et $c = 11,76 \text{ \AA}$ (Figure 4-24).²³

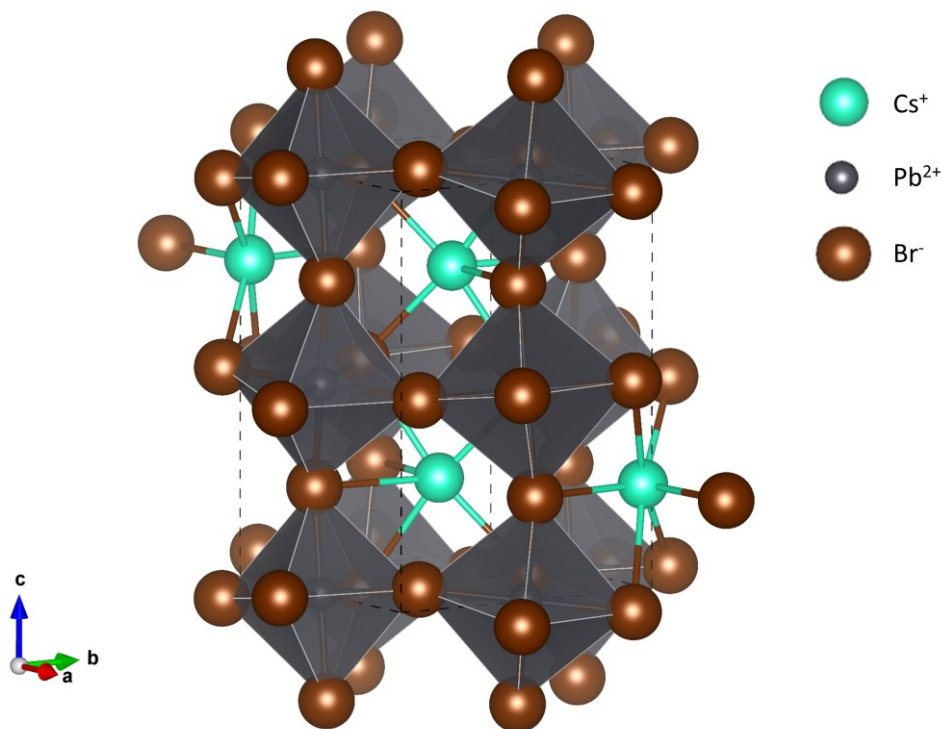


Figure 4-24. Représentation d'une maille cristalline de la phase orthorhombique de CsPbBr_3 .

Cette structure est similaire à celle de la pérovskite : des octaèdres PbBr_6 forment des cages contenant chacune un ion Cs^+ . Ces cages sont des parallélépipèdes légèrement déformés de dimensions $5,82 \times 5,82 \times 5,88 \text{ \AA}^3$. Les cages d'octaèdres de la phase pérovskite de MAPbBr_3 sont, elles, des cubes de $5,93 \text{ \AA}$ de côté. Or, l'accord des distances entre octaèdres (Pb-Pb) de CsPbBr_3 et de MAPbBr_3 est meilleur suivant une diagonale (faces $\{110\}$ de MAPbBr_3 , 2,3%) que suivant une face des cages d'octaèdres (faces $\{100\}$ de MAPbBr_3 , 2,7%). Ainsi, la formation d'une phase contenant du césium $\text{MA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbBr}_3$ serait plus favorable sur les plans $\{110\}$ de MAPbBr_3 . Par contre, le désaccord de volume d'entité cristallisante (considéré comme étant une cage d'octaèdres) entre CsPbBr_3 et MAPbBr_3 est bien moins favorable (4,7 %). Ainsi, une ségrégation du césium dans une phase localisée pourrait être plus favorable qu'une incorporation homogène sur toute la

face. Cela conduirait à la formation par hétéroépitaxie d'inclusions cristallisées contenant du césium sur les faces $\{110\}$ de MAPbBr_3 qui finissent par être incorporées dans le cristal. Si effectivement les 1 ppm de Cs mesurés ici ont été incorporés dans les inclusions micrométriques observées à la partie 4.1 (correspondant à 100 ppm en fraction volumique), la composition moyenne des inclusions serait de $\text{MA}_{0,99}\text{Cs}_{0,01}\text{PbBr}_3$.

En complément des analyses ICP-MS, nous avons recherché par RMN ^1H d'éventuelles impuretés organiques dans les cristaux de MAPbBr_3 élaborés dans le DMF (en utilisant le *profil linéaire de 4 h*). En effet, nous avons vu au chapitre 2 que le DMF était susceptible de se dégrader en plusieurs autres espèces organiques dont l'acide formique et la diméthylamine. La procédure a été similaire à celle décrite au chapitre 2 pour l'étude de la dégradation du DMF : de 10 à 20 mg de cristaux ont été dissous dans 600 μL de DMSO-d_6 (solvant d'analyse), et les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 3 fonctionnant à 400 MHz. La Figure 4-25.a montre le spectre obtenu pour un cristal fait croître dans le DMF en régime de convection naturelle. Afin de faciliter l'indexation des signaux caractéristiques de MAPbBr_3 , le spectre d'une solution de MABr dans le solvant d'analyse a également été enregistré (Figure 4-25.b). L'indexation de tous les pics détectés est présentée dans le tableau (Figure 4-25.c).

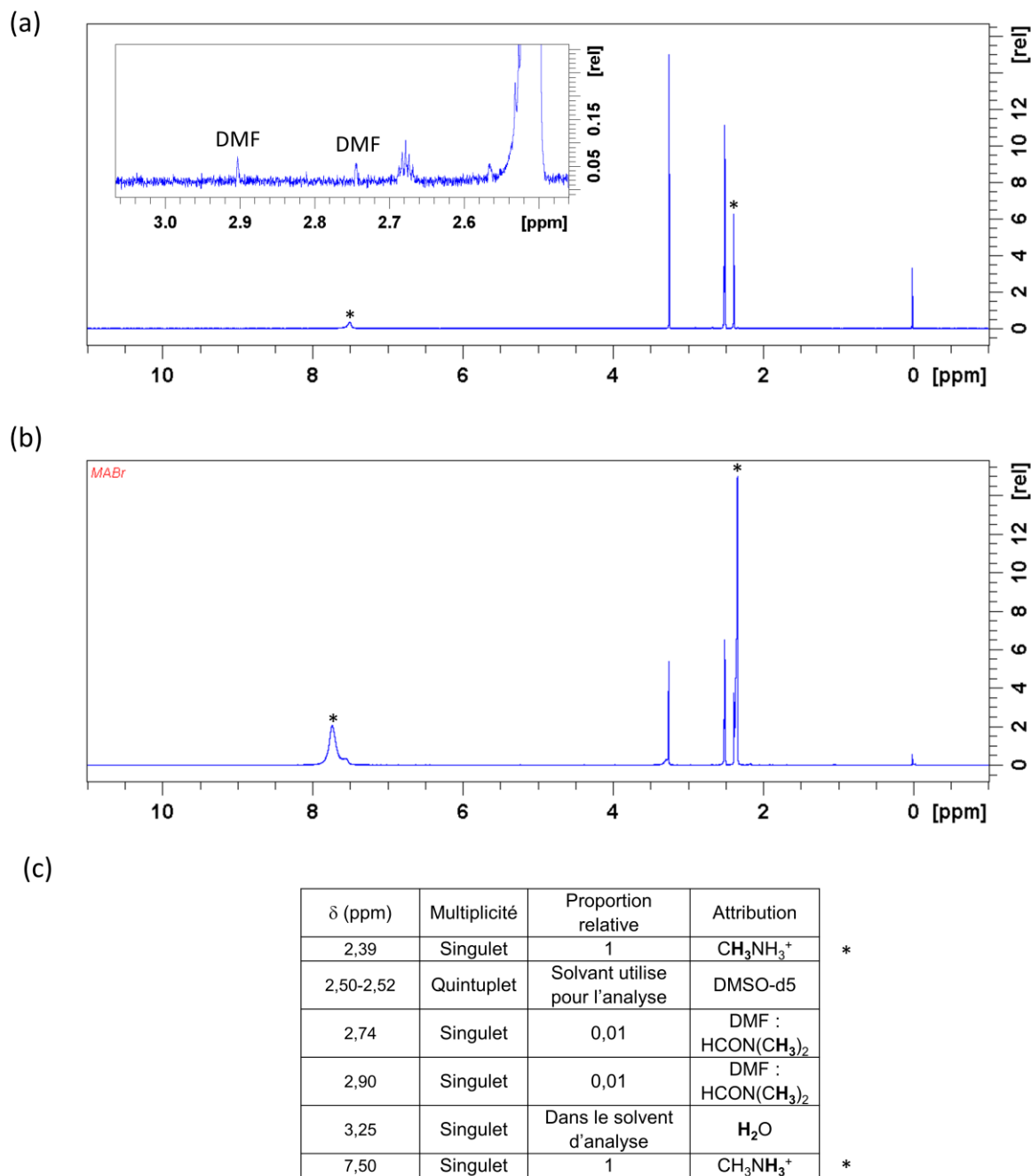


Figure 4-25. (a) Spectre de RMN ^1H d'un morceau de monocristal fait croître dans le DMF. (b) Spectre de RMN ^1H d'une solution de MABr dans le DMF. (c) Attribution des pics du spectre (a). Les signaux à 2,20 ppm et 2,56 ppm sont les satellites du singulet à 2,39 ppm dus au couplage scalaire entre noyaux ^1H et ^{13}C , et les quintuplets à 2,33-2,35 ppm et 2,67-2,69 ppm du quintuplet à 2,50-2,52 ppm.

La Figure 4-25.a montre tout d'abord un quintuplet à 2,50-2,52 ppm et un singulet à 3,25 ppm, attribuables au solvant d'analyse. Elle montre ensuite deux singulets à 2,39 ppm et 7,50 ppm de même aire sous la courbe. La Figure 4-25.b permet de les attribuer à MABr. Tous les pics attendus dans l'échantillon ont donc été identifiés : ceux

dus au solvant d'analyse et ceux dus à MAPbBr_3 . Les autres pics ne peuvent être que des impuretés. Ainsi, les deux singulets à 2,74 ppm et 2,90 ppm, caractéristiques du DMF,²⁴ révèle sa présence en proportion relative de 1 % mol dans les cristaux. Ces molécules de solvant ont pu être incorporées au cours des croissances sous forme d'inclusions. Cela est d'autant plus vraisemblable que nous avons observé des macromarches de croissance sur ces cristaux (cf. partie 2.4.4 du chapitre 3), qui sont favorables à l'incorporation d'inclusions de solvant.¹⁹ Nous pouvons estimer la fraction volumique de DMF dans les cristaux à partir de la proportion relative de DMF ($\frac{N(\text{DMF})}{N(\text{MAPbBr}_3)}$) et des masses volumique et molaire du DMF et de MAPbBr_3 .^{20,b}

$$\frac{V(\text{DMF})}{V(\text{cristal})} \approx \frac{M(\text{DMF}) \cdot \rho(\text{MAPbBr}_3)}{M(\text{MAPbBr}_3) \cdot \rho(\text{DMF})} \cdot \frac{N(\text{DMF})}{N(\text{MAPbBr}_3)} = 400 \text{ ppm}$$

En ordre de grandeur, il y a donc de 10 fois plus de DMF que ne peuvent en contenir les inclusions micrométriques révélées à la partie 4.1. Cela suggère la présence d'inclusions non détectées.

On voit ainsi que les cristaux élaborés dans le DMF sont d'une pureté relativement élevée, même lorsque les croissances sont conduites à de fortes sursaturations. Les impuretés inorganiques sont présentes en proportions inférieures au ppm. Seul le solvant semble être incorporé dans les cristaux dans des proportions sensibles (400 ppm). Cette incorporation peut se faire soit sous forme moléculaire (DMF ou complexes du Pb(+II)) soit sous forme d'inclusions de solution de croissance encore non détectées. Afin de pousser plus en avant les caractérisations, nous avons réalisé une étude en spectroscopie en transmission.

4.3. Caractérisation des pertes optiques par réflexion, absorption, et diffusion

Un cristal parfait serait transparent aux énergies inférieures à celles de la bande interdite. C'est-à-dire que, pour ce domaine de longueur d'onde, les seules pertes d'un cristal parfait seraient les pertes par réflexion aux deux interfaces air/cristal. La spectrométrie est un moyen simple à mettre en œuvre pour révéler des pertes optiques par absorption ou diffusion. Ces pertes peuvent permettre d'identifier des impuretés responsables d'absorption ou des inclusions diffusant la lumière.

Plusieurs monocristaux polis ont été caractérisés par spectroscopie en transmission. Leur coefficient d'atténuation linéaire (pertes par diffusion et absorption par unité de longueur) en fonction de la longueur d'onde a été comparé. Pour obtenir uniquement une information sur l'absorption et la diffusion, les pertes par réflexion aux interfaces (pertes de Fresnel) ont été prises en compte. Les coefficients d'atténuation linéaire ont ainsi été

^b La masse volumique de MAPbBr_3 est de 3,82 g/cm³ à 20°C. Elle a été calculée à partir de son paramètre de maille, déterminé à partir des diffractogrammes sur poudre présentés au chapitre 2.

calculés en utilisant l'indice optique des cristaux en fonction de la longueur d'onde et l'équation A3-6 de l'annexe 3.²⁵

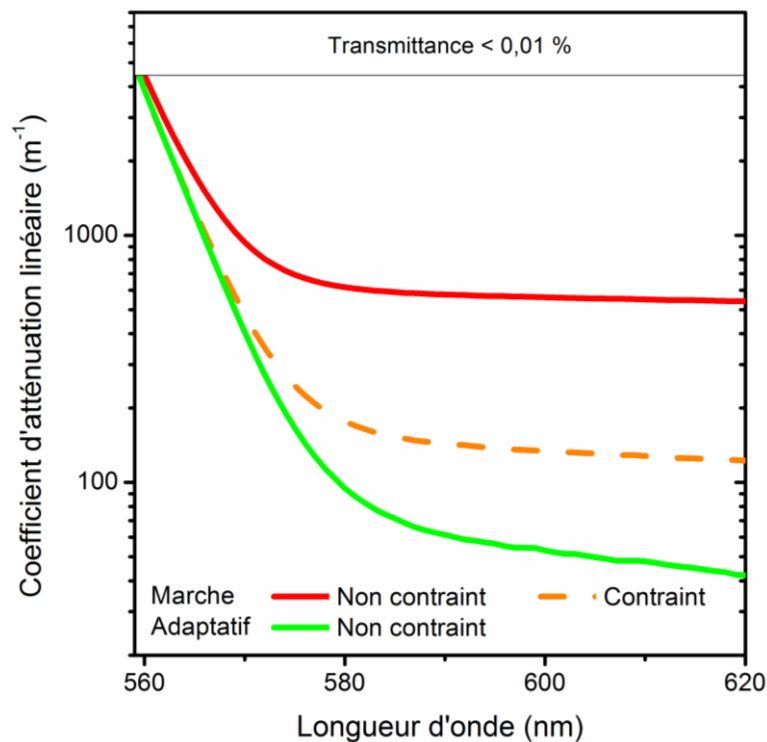


Figure 4-26. Coefficients d'atténuation linéaires en fonction de la longueur d'onde pour deux cristaux faits croître avec la *marche de température à 85°C* (à partir d'un germe contraint, et d'un germe non contraint) et un cristal élaboré avec le *profil adaptatif de 4 h*.

Tout d'abord, cette figure montre que tous les cristaux sont opaques pour les longueurs d'ondes en dessous de 560 nm. Cela est une caractéristique de la pérovskite de formule chimique MAPbBr_3 , qui est un semi-conducteur de bande interdite d'environ 2.2 eV (560 nm).² Comme mentionné dans le chapitre précédent, cette figure montre que, lorsque la *marche de température à 85°C* est utilisée, les cristaux fait croître à partir des germes les moins contraints sont les moins transparents. Cette figure montre également un gain en transparence pour les cristaux fait croître avec le *profil adaptatif de 4 h*. Le gain avec le *profil linéaire de 4 h* est similaire.

Les cristaux réalisés à partir d'un germe non contraint et de la *marche de température à 85°C* sont les moins transparents (transmittance spéculaire autour de 50 % à la longueur d'onde de 800 nm pour un cristal de 1 mm d'épais). Par ailleurs, les cristaux réalisés avec le *profil linéaire de 4 h*, ou le *profil adaptatif de 4 h* ont systématiquement une transmittance comprise entre 70 % et 80 % à la longueur d'onde de 800 nm (80 % est le maximum théorique en comptant les pertes aux interfaces air/cristal, Figure 4-27).

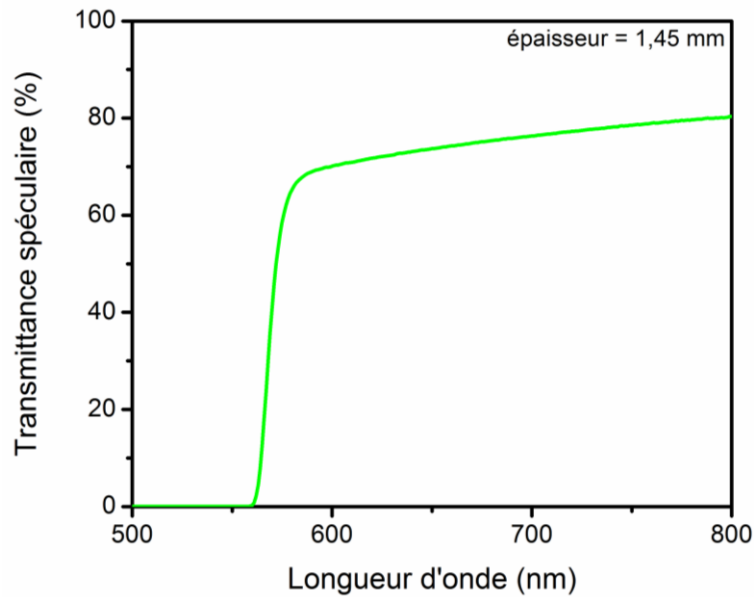


Figure 4-27. Transmittance spéculaire en fonction de la longueur d'onde pour un monocristal poli fait croître en utilisant le *profil adaptatif de 4 h*.

Afin de déterminer la cause des pertes optiques variable d'un cristal à l'autre, nous avons étudié en détail les cristaux les moins transparents. La Figure 4-28 trace le coefficient d'atténuation linéaire en fonction de la longueur d'onde pour deux cristaux élaborés dans le DMF avec la *marche de température à 85°C*. Le premier a été obtenu à partir d'un germe contraint, et le second d'un germe non contraint.

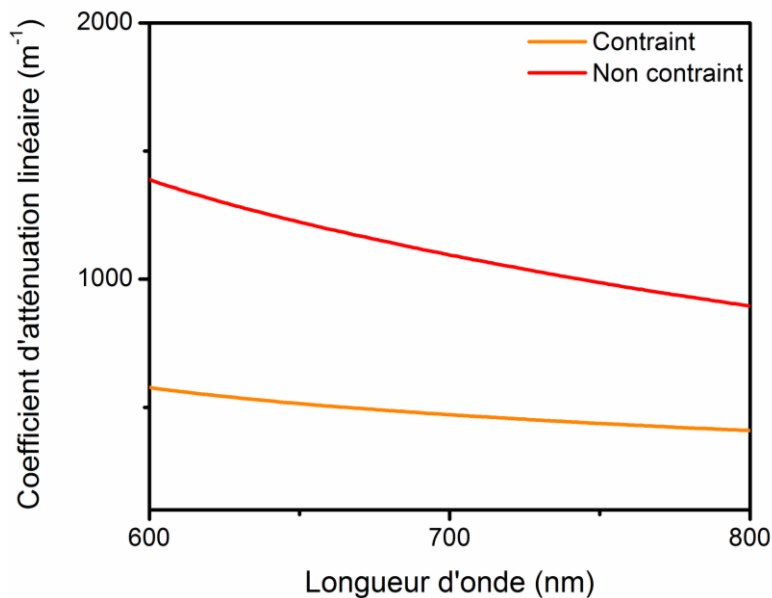


Figure 4-28. Coefficients d'atténuation linéaires en fonction de la longueur d'onde pour deux pour deux cristaux faits croître avec la *marche de température à 85°C* (à partir d'un germe contraint, et d'un germe non contraint).

Cette figure montre tout d'abord que les deux cristaux présentent des coefficients d'atténuation non nul et différents : il y a des pertes par absorption et/ou diffusion

différentes dans les deux cristaux. Elle montre également que ces coefficients diminuent lorsque la longueur d'onde augmente. Cette diminution est nettement différente entre les deux cristaux. Pour déterminer l'origine de ces pertes (contributions de la surface ou du volume, diffusion ou absorption), des mesures de spectroscopie avec une sphère d'intégration ont été réalisées (Géraldine Lorin, CEA Grenoble).

Une sphère d'intégration permet de déterminer le signal transmis dans toutes les directions (transmittance totale, Figure 4-29.a), ou le signal réfléchi dans toute les directions (réflectance totale, Figure 4-29.b). D'autre part, une sphère d'intégration permet de supprimer ou non la contribution des faisceaux transmis ou réfléchis colinéaires au faisceau incident (respectivement transmittance et réflectance spéculaires). Il est alors possible d'isoler l'intensité transmise diffuse (transmittance diffuse), et l'intensité réfléchie diffuse (réflectance diffuse).

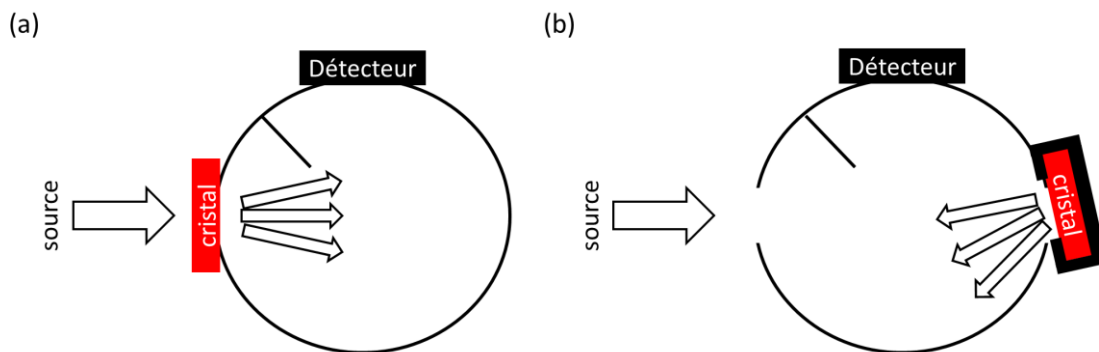


Figure 4-29. Configuration d'une sphère d'intégration (a) en transmission et (b) en réflexion.

La Figure 4-30 trace les pertes par réflexion (réflectance) en fonction de la longueur d'onde pour les deux cristaux de la Figure 4-28 ainsi que la réflectance totale théorique (pertes de Fresnel) calculée à partir des indices de réfraction.

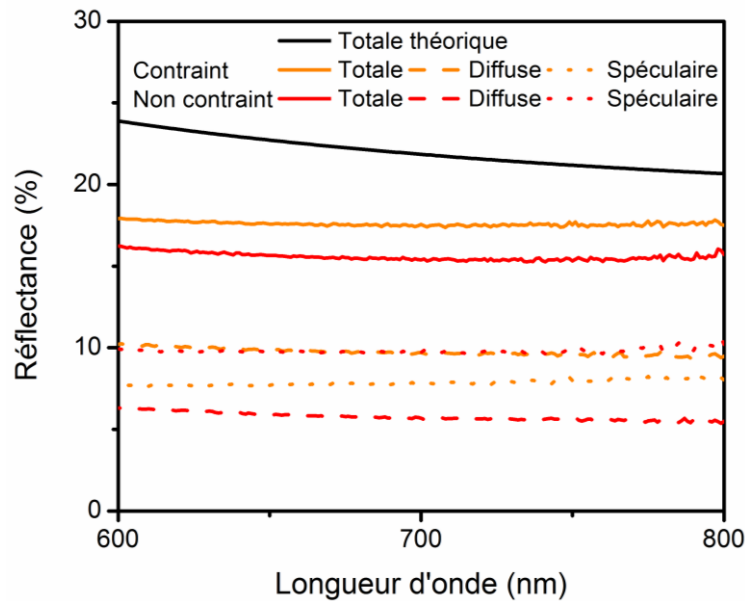


Figure 4-30. Réflectances mesurées pour les deux cristaux de la Figure 4-28. La réflectance totale théorique a été calculée à partir de l'équation A3-3 en utilisant l'indice optique de MAPbBr_3 en fonction de la longueur d'onde donnée dans la référence 25.

Cette figure montre tout d'abord que la réflectance calculée est surestimée, donc que les pertes présentées Figure 4-28 sont en fait sous-estimées. Elle montre également que la réflectance diffuse n'est pas négligeable. On peut envisager deux cas extrêmes : la réflectance diffuse est due à la rugosité des interfaces air/cristal ou à des centres diffuseurs dans le volume du cristal. En l'absence de diffusion par la face d'entrée air/cristal, en se basant sur l'équation A3-2, la réflectance spéculaire devrait être de 12 % pour cette face. En comptant aussi la contribution de la deuxième interface, la réflectance spéculaire devrait donc être supérieure à 12 % à la longueur d'onde de 800 nm, quelle que soit la réflectance diffuse générée dans le volume. Le fait qu'elle soit inférieure à 12 % (8 % et 10 %) indique des pertes par diffusion aux interfaces air/cristal.

Cette figure montre ensuite que les réflectances totales ne varient quasiment pas entre les longueurs d'onde de 600 nm et de 800 nm. Les variations de pertes en transmittance observées, de l'ordre de 10 % (Figure 4-27), ne peuvent donc pas leur être attribuées. Ainsi, si l'état de surface des échantillons contribue aux pertes par réflectance diffuse, il n'explique pas la variation des coefficients d'atténuation linéaires de la Figure 4-28. Ces variations sont donc caractéristiques de pertes optiques en volume.

La Figure 4-31 trace le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les deux cristaux de la Figure 4-28. L'intensité absorbée, I_a , représente la fraction d'intensité du faisceau incident, I_0 , qui n'a été ni réfléchi, ni transmise. Elle a été déduite des mesures consécutives de la réflectance totale et de la transmittance totale : $\frac{I_a}{I_0} = 1 -$

réflectance – transmittance. Le coefficient d'absorption, a , a été calculé à partir de l'équation $a = -\frac{1}{e} \cdot \ln\left(1 - \frac{I_a}{I_0}\right)$, avec e l'épaisseur du cristal.

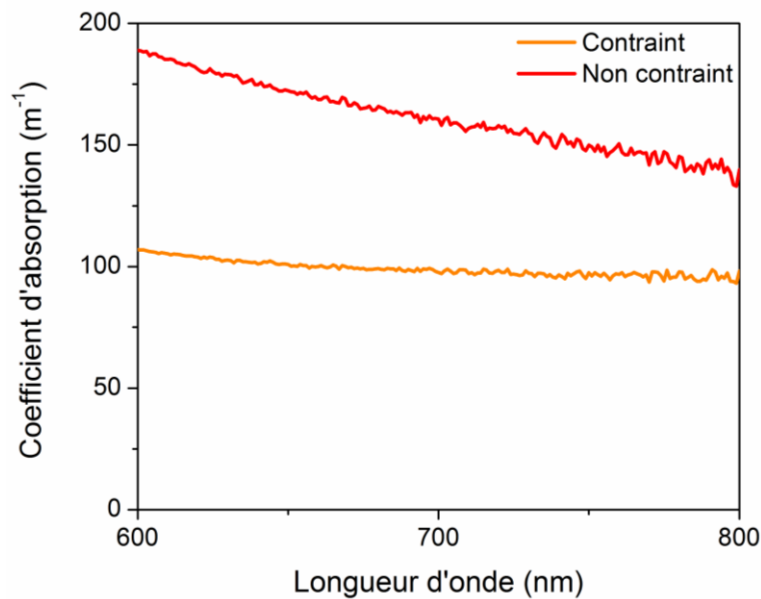


Figure 4-31. Coefficients d'absorption pour les deux monocristaux de la Figure 4-28.

La valeur du coefficient d'absorption et sa variation entre les longueurs d'onde de 800 nm et de 600 nm sont respectivement cinq et dix fois inférieures à ceux du coefficient d'atténuation linéaire (Figure 4-28). Ainsi, les pertes par absorption résiduelles sont négligeables devant les pertes par diffusion dans le volume pour ces deux cristaux. On peut donc penser que la différence principale entre ces deux cristaux est une teneur différente en centres diffuseurs.

4.4. Estimation de la dimension des centres diffuseurs dans les cristaux élaborés dans le DMF

En se basant sur la partie précédente, nous considérerons dans la suite que les pertes optiques par absorption sont négligeables devant celles par diffusion. De plus, nous ferons l'hypothèse que les centres diffuseurs sont sphériques et tous identiques : même indice optique et monodisperses. Il est alors possible d'exprimer la transmittance en fonction des pertes par diffusion (équation A3-8 de l'annexe 3) :

$$TR(\lambda) = \left(\frac{4 \cdot n_c(\lambda)}{(1 + n_c(\lambda))^2} \right)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot e) \quad 4-5$$

$$\alpha = N^* \cdot \frac{\pi \cdot d^2 \cdot Q}{4}$$

Avec $TR(\lambda)$ la transmittance spéculaire à la longueur d'onde λ , n_c l'indice optique de MAPbBr_3 , e l'épaisseur de l'échantillon, α le coefficient d'atténuation linéaire, d le

diamètre des centres diffuseurs, N^* leur densité (en nombre par unité de volume), et Q leur efficacité de diffusion. L'efficacité de diffusion est une quantité adimensionnée qui est d'autant plus élevée que les pertes par diffusion par un centre diffuseur sont importantes. Dans le cadre de la diffusion de Mie et de nos hypothèses, il est possible de calculer l'efficacité de diffusion d'un centre diffuseur en fonction de son indice optique et de son diamètre. Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel MiePlot. En conséquence, il ne nous manque que l'indice optique des centres diffuseurs pour pouvoir déduire de la transmittance spéculaire mesurée expérimentalement un encadrement du diamètre des centres diffuseurs.

Dans notre cas, nous avons tout d'abord considéré l'effet des centres diffuseurs micrométriques en densité de 10^7 cm^{-3} caractérisés à la partie 4.1. L'efficacité de diffusion maximale d'un centre diffuseur oscille autour de deux, valeur correspondant à l'intensité diffusée dans tout l'espace par une sphère.²⁶ Ainsi, en se basant sur l'équation 4-5 à la longueur d'onde de 800 nm, même avec cette efficacité de diffusion maximale, ces inclusions n'engendreraient qu'un coefficient d'atténuation de 16 m^{-1} . Or, comme nous avons vu à la partie précédente, les pertes par diffusion peuvent mener à des coefficients d'atténuation 30 à 60 fois supérieurs. On peut ainsi supposer qu'il y a d'autres centres diffuseurs dans les cristaux que les inclusions micrométriques.

A la partie 4.2, les résultats de RMN ^1H ont montrés qu'il y a plus de DMF dans les cristaux que ne peuvent en contenir des inclusions micrométriques en densité de 10^7 cm^{-3} . Nous avons donc dans nos cristaux à la fois des inclusions contenant du DMF et des centres diffuseurs non caractérisés. Nous avons donc supposé que ces inclusions de DMF sont les centres diffuseurs responsables des fortes pertes optiques par diffusion mesurées à la partie précédente. Ils peuvent ainsi être constitués d'une solution de DMF saturée en MAPbBr_3 ou d'une phase solide contenant le solvant (solvate). En fonction de la composition de ces centres diffuseurs, leur indice optique peut sensiblement différer. Nous pouvons toutefois l'encadrer entre 1,43 pour le DMF pur (à la longueur d'onde de 589 nm)²⁰ et 2,17 pour la pérovskite MAPbBr_3 pure (à la longueur d'onde de 600 nm)²⁵. En les considérant constitué de DMF pur, cela conduit à une majoration du diamètre des centres diffuseurs. Cette majoration n'est pas modifiée en ordre de grandeur même en considérant un indice optique de 1,8 (qui est intermédiaire entre celui du DMF pur et du MAPbBr_3).

La taille des centres diffuseurs intervient directement dans l'équation 4-5 mais également indirectement au travers de l'efficacité de diffusion Q . La Figure 4-32 représente l'efficacité de diffusion en fonction du paramètre de taille ($x_t = \frac{\pi n_c d}{\lambda}$) pour des inclusions de DMF pur dans un monocristal de MAPbBr_3 .

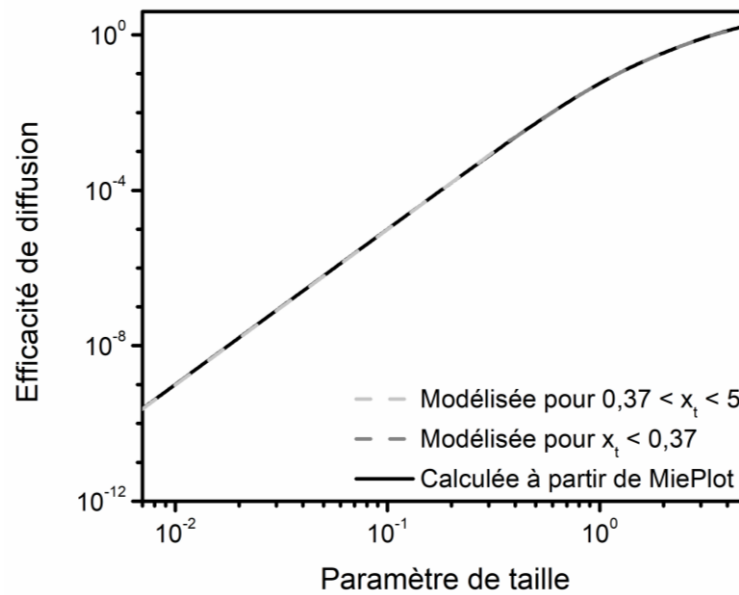


Figure 4-32. Efficacité de diffusion du DMF pur dans un cristal de MAPbBr_3 en fonction du paramètre de taille calculée à partir du logiciel MiePlot.

En l'absence d'expression analytique de l'efficacité de diffusion, nous l'avons modélisée sur deux intervalles de paramètres de taille. Sur le premier, pour $x_t \leq 0,37$, l'expression utilisée est celle attendue pour de la diffusion Rayleigh.²⁶ Sur le second, pour $0,37 \leq x_t \leq 5$, une expression polynomiale d'ordre 9 a été utilisée.

L'indice optique et la taille des centres diffuseurs ayant été pris en compte, il reste la densité des centres diffuseurs. Comme indiqué plus haut, pour une composition (un indice optique) donnée, c'est un couple diamètre-densité de centre diffuseur qui doit être trouvé pour correctement représenter la transmittance mesurée. En particulier, nous avons vu que c'est la variation de cette transmittance entre 600 et 800 nm qui est caractéristique de la diffusion en volume. Aussi, en se basant sur notre modélisation de l'efficacité de diffusion et l'équation 4-5, la Figure 4-33 trace la différence de transmittance entre les longueurs d'onde de 800 nm et de 600 nm pour un cristal de 1 mm d'épais, en fonction de N^* et d .

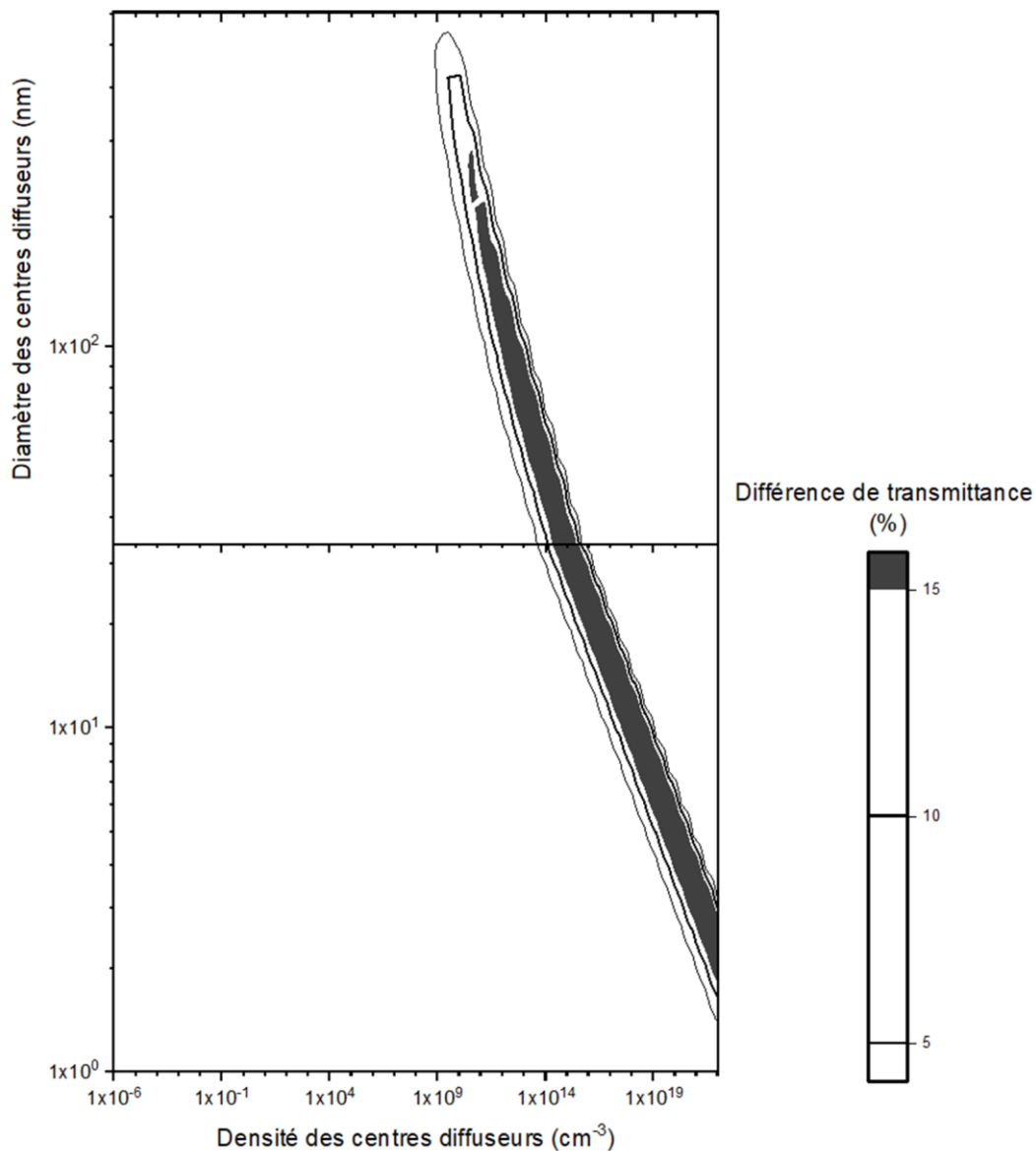


Figure 4-33. Différence de transmittance entre les longueurs d'ondes de 800 nm et 600 nm en fonction du diamètre et de la densité des centres diffuseurs pour un monocristal de 1 mm d'épais.

Il y a une ligne de niveau tous les 5 % de différence de transmittance.

Pour pouvoir expliquer la baisse de 10 % en transmittance du cristal de la Figure 4-27, la Figure 4-33 montre que les centres diffuseurs doivent avoir un diamètre $d < 400$ nm.

Ensuite, la Figure 4-34 montre que même les cristaux les plus transparents ($TR(800 \text{ nm}) = 80 \%$, zone rouge, Figure 4-34) peuvent tout de même contenir des inclusions en quantité appréciable (10^9 cm^{-3}) à condition que leur diamètre soit inférieur à 100 nm.

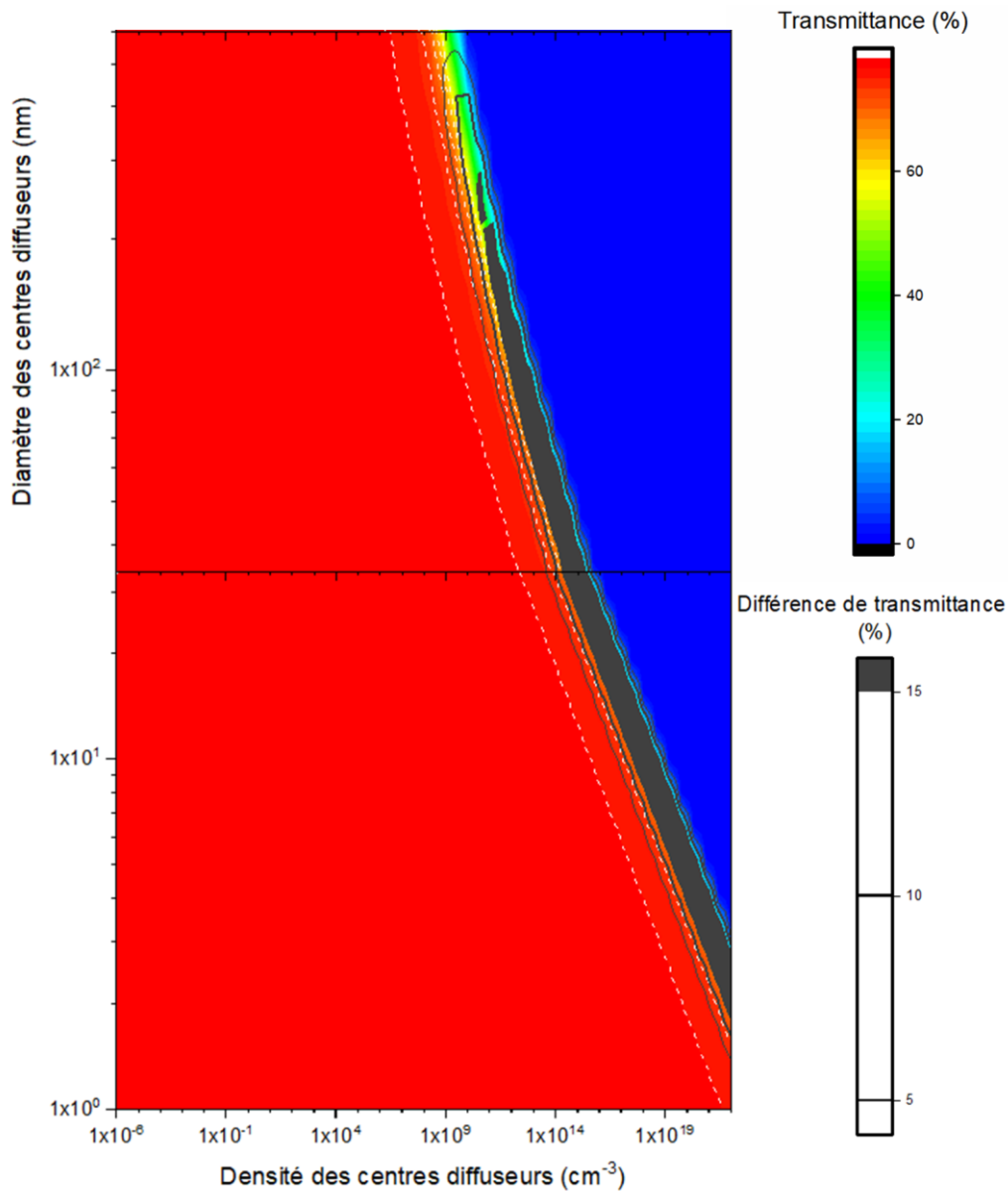


Figure 4-34. Superposition à la Figure 4-33 de la transmittance pour une longueur d'onde de 800 nm en fonction du diamètre et de la densité des centres diffuseurs pour un monocristal de 1 mm d'épais.

Afin de préciser davantage les couples densité-diamètre envisageables des centres diffuseurs, nous pouvons utiliser une contrainte supplémentaire dérivée du dosage des impuretés dans les cristaux. En effet, la fraction volumique d'inclusions de DMF pur devrait correspondre à celle déterminée dans la partie 4.2 ($\frac{V(DMF)}{V(cristal)} = 400 \text{ ppm}$). En l'exprimant en fonction du diamètre et de la densité des inclusions :

$$\frac{V(DMF)}{V(cristal)} = N^* \cdot (\text{volume d'une inclusion}) = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot N^* \cdot d^3$$

on obtient une relation de proportionnalité entre N^* et d , correspondant à une droite sur la Figure 4-34. La Figure 4-35 représente ainsi le domaine (N^* , d) correspondant à des

fractions volumiques de DMF comprises entre 40 ppm et 400 ppm superposé à la Figure 4-34. Cela permet de proposer un encadrement plus étroit de d : $10 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$, qui implique une densité N^* correspondante dans la gamme : $10^{12} \text{ cm}^{-3} < N^* < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

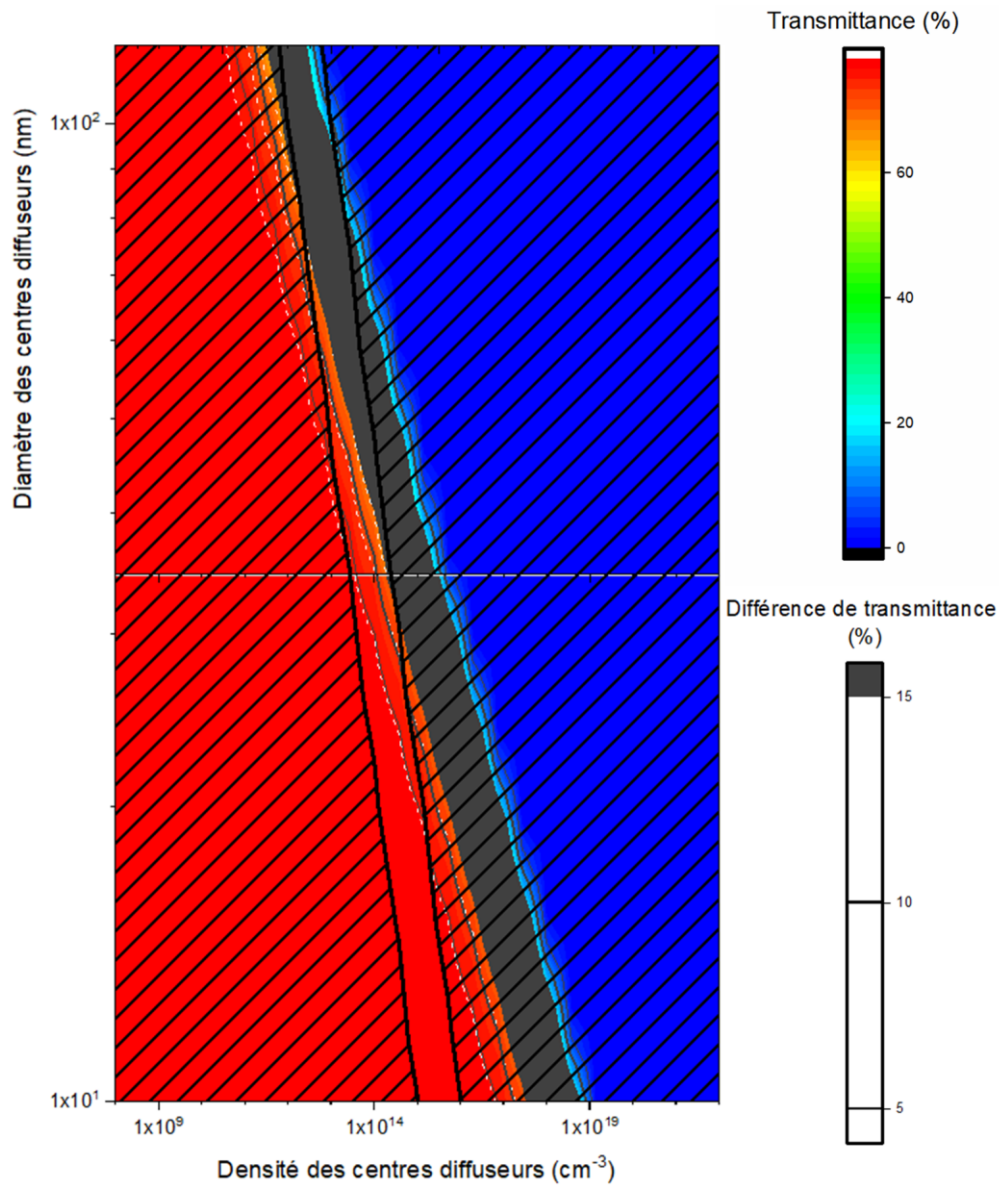


Figure 4-35. Représentation du domaine (N^* , d) dans lequel les centres diffuseurs peuvent expliquer la perte de transmittance entre les longueurs d'onde de 800 nm et 600 nm, la valeur de la transmittance pour une longueur d'onde de 800 nm, et la quantité de DMF déterminée par RMN ^1H .

On voit ici que les cristaux peuvent contenir des densités élevées d'inclusions nanométriques. La présence de ces inclusions est difficile à détecter et la spectroscopie en transmission dans le visible ne permet pas forcément de mettre en évidence les plus petites, même lorsqu'elles sont présentes en des densités non négligeables. On comprend

donc mieux pourquoi les spectres de transmittance enregistrés pour les cristaux élaborés avec un *profil linéaire de 4 h* et un *profil adaptatif de 4 h* étaient similaires.

Néanmoins, il se dégage une tendance générale à savoir que les cristaux sont d'autant plus transparents qu'ils ont été élaborés sous des sursaturations modérées : germe non contraint, *marche de température à 85°C* (transmittance de 50 %) < germe contraint, *marche de température à 85°C* < profil linéaire ou adaptatif de 4 h (transmittance maximale théorique, Figure 4-26). Ainsi, sur la base de nos hypothèses, en considérant que la perte de transmittance est liée à la diffusion dans le volume par des inclusions, on peut conclure que le profil de température utilisé pour la croissance des cristaux impacte la dimension et/ou densité des inclusions incorporées.

Comme observé dans le cas des états de contraintes ou des dislocations, il apparaît que les profils menant à des sursaturations mieux maîtrisées au cours de la croissance conduisent à des taux d'inclusions réduits.

5. Conclusions du chapitre 4

L'utilisation de conditions de croissance variées a permis d'élaborer des cristaux de MAPbBr₃ à différents teneurs en défauts cristallins étendus (Tableau 4-3). Les croissances en solution aqueuses de HBr mènent à des cristaux opaques, contenant d'importantes densités d'inclusions micrométriques (10⁸ cm⁻³). Les profils de température permettant l'augmentation la plus lente de la sursaturation durant les croissances dans le DMF donnent les cristaux les moins contraints et contenant le moins de dislocations (10³-10⁴ cm⁻²) et d'inclusions. Le masquage et le régime de convection forcée des croissances dans le DMF permettent d'élaborer des cristaux non contraints. Il s'agit des conditions de croissance les plus favorables à l'élaboration de cristaux de la plus haute qualité cristalline. Notons toutefois que ces conditions de croissance mènent à l'élaboration des cristaux de dimensions et de qualité cristalline moins reproductibles que le *profil linéaire de 4 h* et le *profil adaptatif de 4 h*. Le *profil linéaire de 4 h* est le plus reproductible en termes de dimensions et de qualité cristalline des cristaux. Les croissances à partir des précurseurs les plus purs permettent d'élaborer des cristaux à teneur dix fois plus faible en césium (de 0,1 à 0,01 ppm).

Solvant	Convection	Profil de température	Transparence	Contraintes	Dislocations (cm ⁻²)
DMF	Non contrôlée	<i>Marche de température à 85°C</i>	Translucide	-2 à -1	10 ⁴ -10 ⁵
		<i>Linéaire de 4h</i>	Transparent	-1 à +1	10 ⁴
		<i>Adaptatif de 4 h</i>			10 ³ -10 ⁴
	Forcée	Adaptatif (α ₂ = 1 mm ² /h)	Transparent	-1 à +2	10 ³ -10 ⁴
H ₂ O/HBr	Forcée	Adaptatif (α ₂ = 0,1 mm ² /h)	Translucide à opaque	-	-

Tableau 4-3. Récapitulatif des différents teneurs en défauts cristallins étendus en fonction des conditions de croissance utilisées. Les cristaux sont considérés transparents lorsque leur transmittance atteint le maximum théorique à la longueur d'onde de 800 nm, opaques lorsque leur transmittance est nulle dans le visible, et translucide sinon. Un état de contrainte de -2 correspond à un cristal qui dépolairise la lumière dans la majorité de son volume. Au contraire, un état de contrainte de +2 correspond à un cristal qui ne dépolairise pas la lumière dans la majorité de son volume.

Nous pouvons ainsi élaborer des cristaux de transparence allant de la transmittance nulle à la transmittance maximale théorique à la longueur d'onde de 800 nm (80 %), avec

des états de contraintes plus ou moins important, des densités de dislocations de 10^3 à 10^5 cm^{-2} , et des teneurs en césium de 0,01 à 1 ppm.

Ce panel de cristaux nous a permis d'étudier l'impact des contraintes internes, des dislocations, des inclusions, et des impuretés sur les propriétés électroniques d'intérêts des dispositifs détecteurs de rayons X (chapitre 5).



- (1) Buis, C. Etude Des Corrélations Entre Les Défauts Structuraux et Les Inhomogénéités Spatiales Des Détecteurs de Rayons X à Base de CdTe Pour l'imagerie Médicale. PhD Thesis, 2013.
- (2) Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; Goriely, A.; Wu, T.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7586. <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>.
- (3) Liu, Y.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Feng, J.; Xu, Z.; Li, Q.; Hu, M.; Ye, H.; Zhang, X.; Liu, M.; Zhao, K.; Liu, S. Low-Temperature-Gradient Crystallization for Multi-Inch High-Quality Perovskite Single Crystals for Record Performance Photodetectors. *Mater. Today* **2019**, *22*, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.002>.
- (4) Zhang, L.; Liu, Y.; Ye, X.; Han, Q.; Ge, C.; Cui, S.; Guo, Q.; Zheng, X.; Zhai, Z.; Tao, X. Exploring Anisotropy on Oriented Wafers of MAPbBr₃ Crystals Grown by Controlled Antisolvent Diffusion. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (11), 6652–6660. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00896>.
- (5) Nayak, P. K.; Moore, D. T.; Wenger, B.; Nayak, S.; Haghighirad, A. A.; Fineberg, A.; Noel, N. K.; Reid, O. G.; Rumbles, G.; Kukura, P.; Vincent, K. A.; Snaith, H. J. Mechanism for Rapid Growth of Organic–Inorganic Halide Perovskite Crystals. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13303. <https://doi.org/10.1038/ncomms13303>.
- (6) Wei, H.; Fang, Y.; Mulligan, P.; Chuirazzi, W.; Fang, H.-H.; Wang, C.; Ecker, B. R.; Gao, Y.; Loi, M. A.; Cao, L.; Huang, J. Sensitive X-Ray Detectors Made of Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Single Crystals. *Nat. Photonics* **2016**, *10*(5), 333–339. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.41>.
- (7) Abdelhady, A. L.; Saidaminov, M. I.; Murali, B.; Adinolfi, V.; Voznyy, O.; Katsiev, K.; Alarousu, E.; Comin, R.; Dursun, I.; Sinatra, L.; Sargent, E. H.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Heterovalent Dopant Incorporation for Bandgap and Type Engineering of Perovskite Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (2), 295–301. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02681>.
- (8) Liu, Y.; Yang, Z.; Cui, D.; Ren, X.; Sun, J.; Liu, X.; Zhang, J.; Wei, Q.; Fan, H.; Yu, F.; Zhang, X.; Zhao, C.; Liu, S. F. Two-Inch-Sized Perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Adv. Mater.* **2015**, *27*(35), 5176–5183. <https://doi.org/10.1002/adma.201502597>.
- (9) Liu, Y.; Zhang, Y.; Zhao, K.; Yang, Z.; Feng, J.; Zhang, X.; Wang, K.; Meng, L.; Ye, H.; Liu, M.; Liu, S. F. A 1300 Mm² Ultrahigh-Performance Digital Imaging Assembly Using High-Quality Perovskite Single Crystals. *Adv. Mater.* **2018**, *30*(29), 1707314. <https://doi.org/10.1002/adma.201707314>.
- (10) Shi, D.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Yuan, M.; Alarousu, E.; Buin, A.; Chen, Y.; Hoogland, S.; Rothenberger, A.; Katsiev, K.; Losovyj, Y.; Zhang, X.; Dowben, P. A.; Mohammed, O. F.; Sargent, E. H.; Bakr, O. M. Low Trap-State Density and Long

- Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals. *Science* **2015**, *347*(6221), 519–522. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2725>.
- (11) Karki, K. J.; Abdellah, M.; Zhang, W.; Pullerits, T. Different Emissive States in the Bulk and at the Surface of Methylammonium Lead Bromide Perovskite Revealed by Two-Photon Micro-Spectroscopy and Lifetime Measurements. *APL Photonics* **2016**, *1*(4), 046103. <https://doi.org/10.1063/1.4948645>.
- (12) Li, Z.; Kolodziej, C.; Zhang, T.; McCleese, C.; Kovalsky, A.; Zhao, Y.; Lambrecht, W. R. L.; Burda, C. Optoelectronic Dichotomy of Mixed Halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ Single Crystals: Surface versus Bulk Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*(37), 11811–11819. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07560>.
- (13) Absorbance photons X simulée <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom2>.
- (14) Amari, S.; Verilhac, J.-M.; Gros D'Aillon, E.; Ibanez, A.; Zaccaro, J. Optimization of the Growth Conditions for High Quality $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Hybrid Perovskite Single Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*(3), 1665–1672. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01429>.
- (15) Gåsvik, K. J. *Optical Metrology*, 3rd ed.; J. Wiley & Sons: West Sussex, Eng.; Hoboken, N.J, 2002.
- (16) Heimann, R. B. Principles of Chemical Etching — The Art and Science of Etching Crystals. In *Silicon Chemical Etching*; Grabmaier, J., Ed.; Freyhardt, H. C., Arizumi, T., Bardsley, W., Bethge, H., Chernov, A. A., Grabmaier, J., Haussühl, S., Hoppe, R., Kern, R., Laudise, R. A., Nitsche, R., Rabenau, A., White, W. B., Witt, A. F., Young, F. W., Series Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1982; Vol. 8, pp 173–224. https://doi.org/10.1007/978-3-642-68765-5_3.
- (17) Létoublon, A.; Paofai, S.; Rufflé, B.; Bourges, P.; Hehlen, B.; Michel, T.; Ecolivet, C.; Durand, O.; Cordier, S.; Katan, C.; Even, J. Elastic Constants, Optical Phonons, and Molecular Relaxations in the High Temperature Plastic Phase of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Hybrid Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*(19), 3776–3784. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01709>.
- (18) Bass, M.; DeCusatis, C.; Enoch, J. M.; Lakshminarayanan, V.; Li, G.; MacDonald, C.; Mahajan, V.; Van Stryland, E. *Handbook of Optics, Volume 1*; McGraw-Hill Professional Publishing: New York, USA, 2009.
- (19) *Handbook of Crystal Growth. Vol. 1 Pt. A: Fundamentals Thermodynamics and Kinetics*, 2. ed.; Nishinaga, T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2015.
- (20) Lide, D. R.; Baysinger, G.; Chemistry, S.; Berger, L. I.; Goldberg, R. N.; Kehiaian, H. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*; CRC Press.
- (21) May, T. W.; Wiedmeyer, R. H. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* **1998**, *19*, 150–155.
- (22) 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*(12), 4712–4715. <https://doi.org/10.1039/C4SC02211D>.

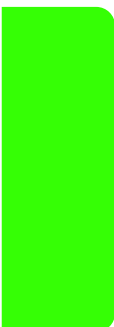
- (23) Rodová, M. Phase Transitions in Ternary Caesium Lead Bromide. **2003**, 7.
- (24) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*(9), 2176–2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- (25) He, C.; Zha, G.; Deng, C.; An, Y.; Mao, R.; Liu, Y.; Lu, Y.; Chen, Z. Refractive Index Dispersion of Organic-Inorganic Hybrid Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I) Single Crystals. *Cryst. Res. Technol.* **2019**, *54* (5), 1900011. <https://doi.org/10.1002/crat.201900011>.
- (26) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.

5

Impacts des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des dispositifs détecteurs de rayons X à base de MAPbBr_3

Contenu du chapitre

1.	Fabrication des dispositifs photodétecteurs.....	185
2.	Caractérisation des propriétés électroniques.....	189
3.	Effet des défauts cristallins sur la résistivité et la sensibilité des détecteurs X....	193
3.1.	Impact des contraintes internes.....	193
3.2.	Impact de la densité de dislocations.....	195
3.3.	Impact de la pureté du précurseur PbBr_2	196
3.4.	Impact des inclusions	198
4.	Propriétés électroniques moyennes des dispositifs.....	203
5.	Conclusions du chapitre 5.....	205



1. Fabrication des dispositifs photodétecteurs

Des dispositifs dédiés à la détection X ont été fabriqués à partir de cristaux de MAPbBr₃ afin d'étudier l'impact qualitatif et quantitatif des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des dispositifs. La première étape d'élaboration consiste à dresser deux faces parallèles (suivant les faces naturelles {100} des cristaux). Nous avons pour cela utilisé le protocole de polissage présenté au chapitre 4. Cette mise en forme permet de retirer le germe et la partie correspondant à la reprise de croissance, dont le volume a des teneurs en défauts cristallins très supérieures à celles du reste du volume du cristal. D'autre part, le polissage des faces créées permet de réaliser des dispositifs avec des électrodes planes et parallèles. La deuxième étape correspond au dépôt des électrodes. Le choix d'électrodes optimales nécessiterait une ingénierie des contacts qui représente une étude spécifique correspondant à un travail de thèse à part entière. En particulier, les travaux menés sur les cellules solaires pérovskites montrent que le choix des électrodes et des couches d'interfaces (transporteuse de trous ou d'électrons) est crucial pour l'obtention de dispositifs aux propriétés optimisées et reproductibles.¹ De manière simplifiée, nous avons choisi d'utiliser des électrodes métalliques identiques sur les deux faces du cristal afin d'élaborer des dispositifs de type photoconducteur.

Le choix du métal de contact a été fait sur la base de sa réactivité potentielle vis-à-vis de la pérovskite, ainsi que sur des résultats reportés dans la littérature. L'utilisation de certains matériaux pourrait conduire à des réactions d'oxydoréduction, donc à des contacts électriques dont les propriétés pourraient changer au cours du stockage ou de l'utilisation des dispositifs, voire même perdre leur propriété de conducteur électronique. En termes d'espèces réactives propres au MAPbBr₃ et susceptibles de réagir, nous avons considéré les couples oxydant/réducteur Pb²⁺/Pb et Br₂/Br⁻. Ces couples font intervenir le plomb et le brome dans leur état d'oxydations respectifs, et correspondent à des espèces thermodynamiquement stables dans ce matériau. La Figure 5-1 montre les potentiels standards de plusieurs métaux souvent utilisés comme électrodes (Au, Ag, Cu, Cr, Al), ainsi que les potentiels standards des couples oxydant/réducteur intrinsèque à la pérovskite (Br₂/Br⁻ et Pb²⁺/Pb) ou extrinsèque (O₂/H₂O).

E°(V)			E°(V)		
oxydant		réducteur	oxydant		réducteur
Au ³⁺	1,50	Au	TiO ₂	-0,50	Ti ²⁺
O ₂	1,23	H ₂ O	Cr ³⁺	-0,74	Cr
Br₂	1,09	Br⁻	Cr ²⁺	-0,91	Cr
AuBr ₄ ⁻	0,85	Au	Al ³⁺	-1,67	Al
Ag ⁺	0,80	Ag			
Cu ²⁺	0,34	Cu			
AgBr	0,07	Ag			
SnO ₂	-0,09	Sn ²⁺			
Pb²⁺	-0,13	Pb			

Figure 5-1. Potentiels standards de plusieurs couples oxydant/réducteur à 25°C et 1 atm.²

Cette figure montre quels matériaux sont stables lorsque le dispositif est au repos, c'est-à-dire avec une différence de potentiel nulle appliquée entre ses deux électrodes. Un oxydant peut spontanément oxyder un réducteur qui a un potentiel standard plus faible que lui. Ainsi, même en atmosphère réductrice (sans dioxygène), tous les matériaux qui sont des espèces réductrices et qui ont un potentiel standard plus faible que $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ ne sont pas thermodynamiquement stables à différence de potentielle nulle. C'est le cas de l'aluminium, du chrome, et de Ti^{2+} . La Figure 5-2 montre le résultat de la mise en contact d'un cristal de MAPbBr_3 avec une feuille d'aluminium pendant 3 jours. L'expérience a été réalisée à l'abri de la lumière (pas de photodégradation) sous atmosphère et température ambiantes.

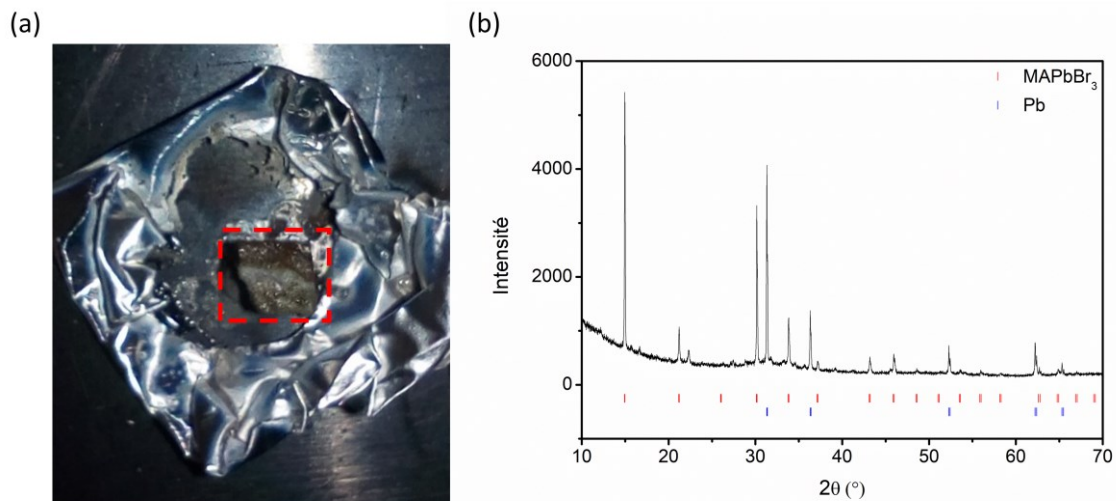


Figure 5-2. (a) Résultat de l'oxydation d'une feuille d'aluminium par réduction du Pb(+II) dans un monocristal de MAPbBr_3 , avec le cristal après réaction visible dans le rectangle rouge
(b) Diffractogramme d'un morceau du cristal qui a été réduit.

Cette figure montre que le cristal est devenu gris/noir et que la feuille d'aluminium a été percée tout autour du cristal. La diffraction des rayons X sur poudre nous a permis de mettre en évidence la formation de plomb métallique lors de cette dégradation de l'échantillon. Le Pb(+II) a été réduit, et l'aluminium métal oxydé.

Si l'utilisation d'un métal plus noble (au potentiel standard plus élevé) que le plomb est un meilleur choix pour la stabilité à potentiel nul, cela n'évite pas pour autant les risques d'électrolyse. En effet, les dispositifs que nous réalisons sont destinés à être mis sous des différences de potentielles bien supérieures à 1 V (de 10 V à 100 V) en valeur absolue. Ils sont donc soumis à des différences de potentiels bien supérieures à toutes les différences de potentiels standards entre couples oxydant/réducteur de la Figure 5-1. Ainsi, quel que soit le métal utilisé, il faut envisager l'oxydation de l'électrode par électrolyse. Cela a déjà été mis en évidence dans le cas d'électrodes en or sur des monocristaux de MAPbBr₃.^{3,4}

Dans le cadre de ce doctorat et de celui d'Oriane Baussens, doctorante au CEA Leti, nous avons choisi d'utiliser des électrodes en chrome. En effet, bien qu'il puisse réagir avec le Pb²⁺, il a été montré que le contact formé avec MAPbBr₃ était de nature ohmique et que la caractéristique courant-tension des dispositifs réalisés présente une faible hystérésis,⁵ c'est-à-dire que la courbe courant-tension diffère peu en fonction du sens de balayage (croissant ou décroissant) de la tension. De plus, si le chrome est oxydé par MAPbBr₃, il ne l'est que très lentement puisque les électrodes des dispositifs stockés plusieurs mois en atmosphère ambiante et dans l'obscurité ne sont pas entièrement consommées. Ainsi, d'une part l'oxydation du chrome à différence de potentielle nulle semble suffisamment lente pour être négligée, contrairement à celle de l'aluminium, et d'autre part, son faible potentiel standard rend les électrodes en chrome *a priori* moins sensibles à l'électrolyse qu'un grand nombre d'autres matériaux à différence de potentielle non nulle. Pour notre étude de l'impact des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des dispositifs, des électrodes de chrome de 100 nm d'épais ont été déposées sur deux faces parallèles des dispositifs par évaporation thermique (effet joule) à 10⁻⁵ mbar.

La nature du contact Cr/MAPbBr₃ et son évolution dans le temps sont encore mal comprises. Des analyses approfondies (en particulier par *X-ray Photoelectron Spectrometry*, XPS) seraient nécessaires pour suivre sa réactivité avec la pérovskite.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que le meilleur choix d'électrode, d'un point de vue thermodynamique, pour un dispositif qui sera à la fois stocké à différence de potentiel nulle et utilisé à différence de potentiel non nulle, consiste à choisir un matériau oxydant ne pouvant pas être oxydé et au potentiel standard le plus faible possible. Non seulement ce matériau ne pourra pas être réduit par MAPbBr₃ à différence de potentiel nulle, mais, de plus, il nécessitera une différence de potentielle d'autant plus grande que son potentiel standard sera faible pour être réduit. On remarque en particulier que SnO₂ et TiO₂ sont

des oxydants de potentiels standards nettement inférieurs à celui de $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$. Bien que ces matériaux ne soient pas suffisamment conducteurs pour constituer le matériau d'électrode seul, ils peuvent être utilisés comme couche d'interface (transporteur d'électrons) en combinaison avec un autre métal. Cette stratégie a été utilisée avec succès dans le cas des cellules solaires pérovskite,⁶ et pourrait constituer une voie prometteuse dans le cas des dispositifs détecteurs.

2. Caractérisation des propriétés électroniques

Vingt-et-un dispositifs photodétecteurs ont été élaborés à partir de cristaux présentant toute la gamme de défauts cristallins discutée au chapitre 4. Nous avons ainsi pu étudier l'impact des états de contrainte, des densités de dislocations, des impuretés, et des inclusions sur les propriétés électroniques de base des dispositifs. Les caractérisations avancées des propriétés de transport de charge dans les cristaux et la détermination des performances plus spécifiques aux détecteurs médicaux pour la radiographie ont été réalisées dans le cadre de la thèse d'Oriane Baussens (CEA Leti). Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous limiterons à discuter de la résistivité et de la sensibilité sous rayons X (nombre d'électrons collectés par photon X incident) des dispositifs.

Pour ces caractérisations, le dispositif est placé dans un boîtier opaque en métal. Il permet à la fois d'effectuer les mesures dans l'obscurité et forme une cage de Faraday contre les ondes électromagnétiques ambiantes afin d'enregistrer les signaux électriques à bas bruit. Il permet également de contacter les électrodes du dispositif. Pour chaque mesure, un morceau de silicone conducteur a été déposé sur l'électrode au fond du boîtier, et le cristal déposé sur ce morceau de silicone pour ne pas rayer l'électrode. Un deuxième morceau de silicone est déposé sur l'électrode supérieure du cristal, et le contact électrique récupéré par une tige métallique montée sur ressort. Le boîtier laisse entrer les photons X par un trou de 3,5 mm de diamètre. Des câbles coaxiaux sont utilisés à la sortie du boîtier pour conserver une isolation au bruit électromagnétique ambiant.

La résistivité des dispositifs dans le noir a été déterminée en mesurant la pente des courbes courant-tension. Ces courbes ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley 6517A interfacé par un programme LabVIEW. Nous avons alors rapidement remarqué que ces courbes n'étaient pas reproductibles. Ainsi, pour pouvoir comparer les résultats d'un dispositif à l'autre, une procédure de mesure a dû être mise en place. Chaque dispositif était laissé au repos au moins 24 h dans le noir avant d'effectuer dix cycles de mesure courant-tension. Chaque cycle était effectué de sorte à ce que le champ électrique maximal soit de 50 V/mm en valeur absolu. Chaque mesure était effectuée en faisant varier la tension de 1 V/s, en commençant et en finissant à 0 V. Cette procédure a permis de stabiliser les mesures et de les rendre plus reproductibles. La Figure 5-3 montre un exemple de mesure courant-tension après 10 cycles de mesures. Le courant a été divisé par l'aire de la surface d'une électrode du dispositif pour être converti en densité de courant, et la tension par l'épaisseur du dispositif pour être convertie en champ électrique.

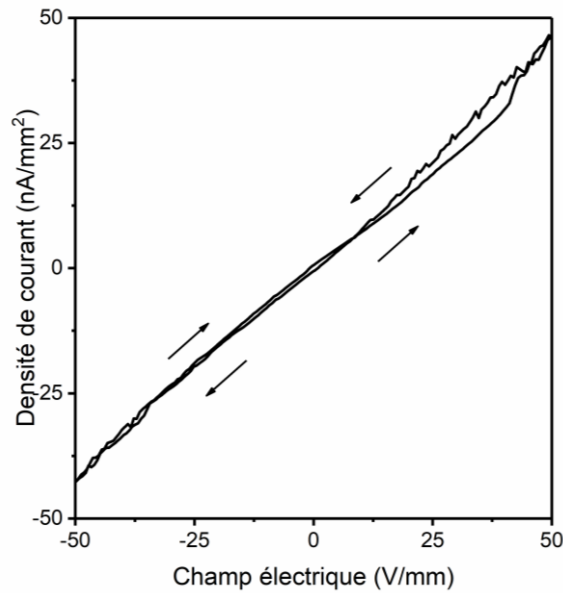


Figure 5-3. Caractéristique courant-tension d'un dispositif dans l'obscurité.

Cette figure montre la caractéristique densité de courant-champ électrique d'un dispositif dans le noir. La relation les liant peut être considérée comme linéaire (coefficient de corrélation $R^2 = 0,996$). La résistivité est définie comme l'inverse de la pente de cette courbe au voisinage du champ électrique nul. Nous la définirons ici comme l'inverse de la pente de cette courbe sur toute la gamme explorée : entre -50 V/mm et $+50$ V/mm. Cette résistivité extraite dans toute la gamme de champ électrique d'utilisation est ainsi directement reliée au courant d'obscurité du dispositif :

$$J = \frac{F}{\rho}$$

Avec J la densité de courant dans l'obscurité (A/cm^2), F le champ appliqué (V/cm), et ρ la résistivité ($\Omega.cm$). La résistivité de chaque dispositif a ensuite été moyennée sur deux séries de mesures.

Notons que, dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Jaume en Espagne,^a des mesures en spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur des cristaux d'épaisseurs variant entre 0,6 et 1,4 mm. Ces mesures ont permis d'extraire la résistivité en s'affranchissant de la résistance de contact Cr/MAPbBr₃ et ont donné des valeurs de résistivité similaires.⁷ Ce résultat tend à montrer que la résistance de contact de nos dispositifs est négligeable devant la résistance volumique de la pérovskite, et donc que les résistivités déterminées ici sont bien représentatives du volume de l'échantillon.

L'autre propriété importante à laquelle nous nous sommes intéressés est la sensibilité aux rayons X. L'irradiation par des rayons X a été réalisée à l'aide d'un générateur pulsé EMD Technologies CPX380 associé à un tube à anode tournante composite Re-W-Mo

^a Avec Marisé Garcia-Batlle, Antonio Guerrero, et Germa Garcia-Belmonte de l'institut des matériaux avancés (*Institute of Advanced Materials*, INAM)

Varian A-286 (pente d'anode de 12° ; tâche focale 1,2 mm). Pour nos mesures, la tension appliquée par le générateur était de 70 kV. Une filtration du faisceau de rayons X équivalente à 23,5 mm d'aluminium a été appliquée (fenêtre de sortie du tube équivalente à 0,5 mm Al + filtre 23 mm Al). Ceci permet d'obtenir un faisceau incident sur le dispositif dont le spectre correspond aux conditions DN5, spectre standard de référence en radiographie médicale. Ce spectre est équivalent à celui en sortie du thorax d'un patient de taille standard, donc incident sur un panneau imageur plat pour une radiographie thoracique. Des rafales de dix impulsions de rayons X répétées à 4 Hz ont été utilisées. Cette fréquence est typiquement celle utilisée pour l'angiographie (imagerie des vaisseaux sanguins). Le débit de dose a été calibré avec une chambre d'ionisation PTW Unidos. La distance entre source et détecteur était de 62 cm, afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Pour chaque mesure de sensibilité, le dispositif a été polarisé (générateur de tension Keithley 486) sur la face d'arrivée des rayons X avec une différence de potentiel correspondant à un champ électrique de 50 V/mm. Le courant généré a été filtré (passe-bas 1 ms), amplifié, et converti en tension (Keithley 428, gain = 10^7 V/A), avant d'être numérisé à 1 kHz (boîtier d'acquisition National Instrument 6221), le tout étant piloté par un programme développé sous LabVIEW. La Figure 5-4 montre un exemple de réponse en photocourant d'un dispositif soumis à ces impulsions de photons X. Cette courbe a été obtenue par soustraction du courant d'obscurité du dispositif au courant généré pendant les impulsions de photons X.

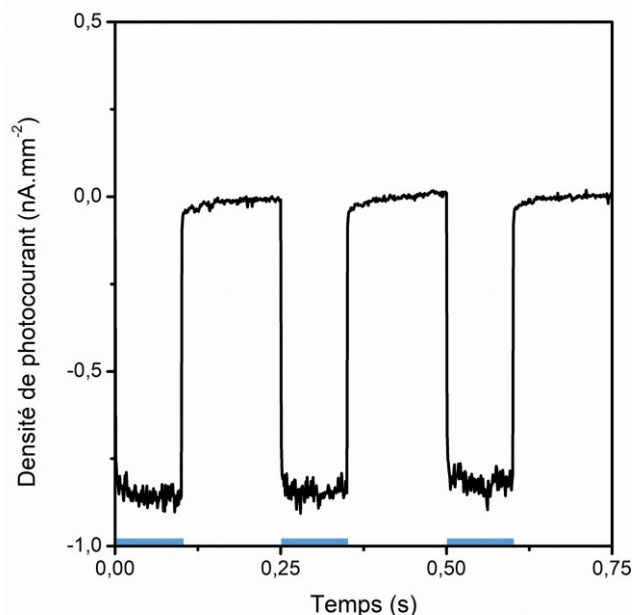


Figure 5-4. Réponse en photocourant d'un dispositif soumis à des impulsions de photons X. Les moments durant lesquels les dispositifs reçoivent des photons X sont représentés en bleu sur l'échelle du temps.

Cette réponse en photocourant est utilisée pour le calcul de sa sensibilité. La calibration du générateur de rayons X permet de définir le nombre de photons X incidents sur

l'échantillon pour chaque impulsion, et l'intégration du photocourant par créneau de la réponse donne accès au nombre correspondant de charges collectées. Ainsi, ce type de figure permet de calculer le rapport entre le nombre de charges collectées et le nombre de photons X incidents, soit la sensibilité du dispositif.

Afin de prendre en compte les différentes épaisseurs des dispositifs, nous ne représenterons pas les sensibilités en nombre d'électrons par photon X incident, mais par photon X absorbé. La proportion de photons X incidents qui sont absorbés a été estimée à partir de l'absorption linéique de MAPbBr_3 pour des photons de 50 keV.⁸ Nous pouvons ainsi comparer le nombre de charges collectées pour chaque dispositif en fonction des défauts du cristal plutôt que de son épaisseur. Enfin, la sensibilité mesurée à quelques jours d'intervalle pour un même dispositif pouvait varier d'un facteur deux. En conséquence, la sensibilité d'un dispositif est une moyenne sur plusieurs séries de mesures (en général deux) et nous ne considérerons comme significatives que des différences de sensibilité de plus d'un facteur deux.

3. Effet des défauts cristallins sur la résistivité et la sensibilité des détecteurs X

Sauf mention contraire, tous les cristaux comparés dans cette partie ont été élaborés dans le DMF à partir du précurseur PbBr_2 pur à 99,999 % mas. Nous verrons l'impact particulier des défauts présents dans les cristaux élaborés en solution aqueuse de HBr à la fin de cette partie.

3.1. Impact des contraintes internes

Des dispositifs ont été élaborés à partir de monocristaux présentant différents états de contrainte interne (caractérisé par photoélasticimétrie). Deux catégories ont été définies : les dispositifs élaborés à partir de monocristaux fortement contraints dans la majeure partie de leur volume (9 cristaux) et ceux ne présentant peu ou pas de contraintes (8 cristaux). La Figure 5-5 présente la résistivité et la sensibilité des dispositifs en fonction de leur état de contrainte interne (illustré par des images en lumière polarisée pour chacun des deux groupes de cristaux).

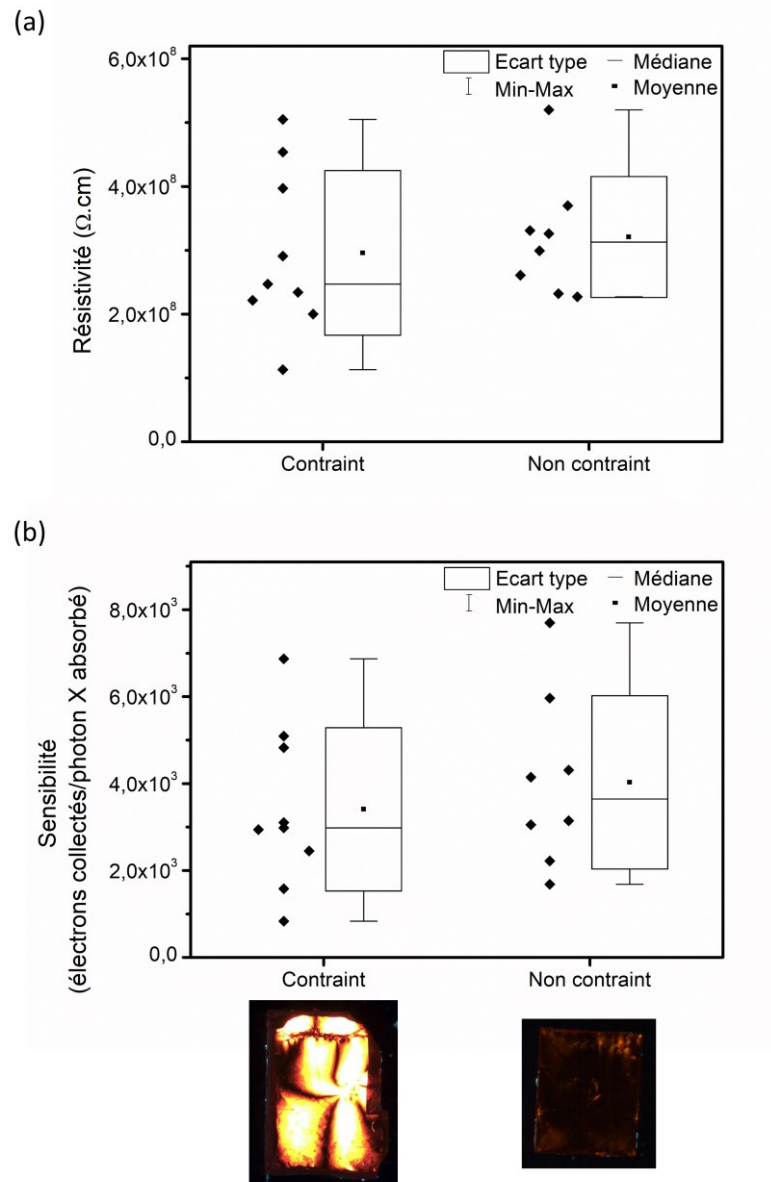


Figure 5-5. Comparaison de (a) la résistivité et de (b) la sensibilité des cristaux en fonction de leur état de contrainte interne.

Les médianes de la résistivité et de la sensibilité des dispositifs sont légèrement supérieures lorsqu'ils sont réalisés à partir de cristaux non contraints (respectivement de 27 % et 23 %). Néanmoins, dans chaque catégorie, les valeurs sont relativement dispersées et restent dans le même intervalle d'incertitudes. Il n'est donc pas possible de dégager une tendance significative. Augmenter le nombre de dispositifs testés et mieux quantifier l'état de contrainte des cristaux permettrait de confirmer cette tendance. Sur la base de ces résultats, il semble néanmoins que si l'état de contrainte a un impact négatif sur les propriétés électroniques, celui-ci reste modéré en ce qui concerne la résistivité et la sensibilité pour la détection des rayons X.

3.2. Impact de la densité de dislocations

La Figure 5-6 présente la résistivité et la sensibilité de dispositifs dont la densité de dislocations varie de près de deux ordres de grandeur : de $6,7 \cdot 10^3$ à $1,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

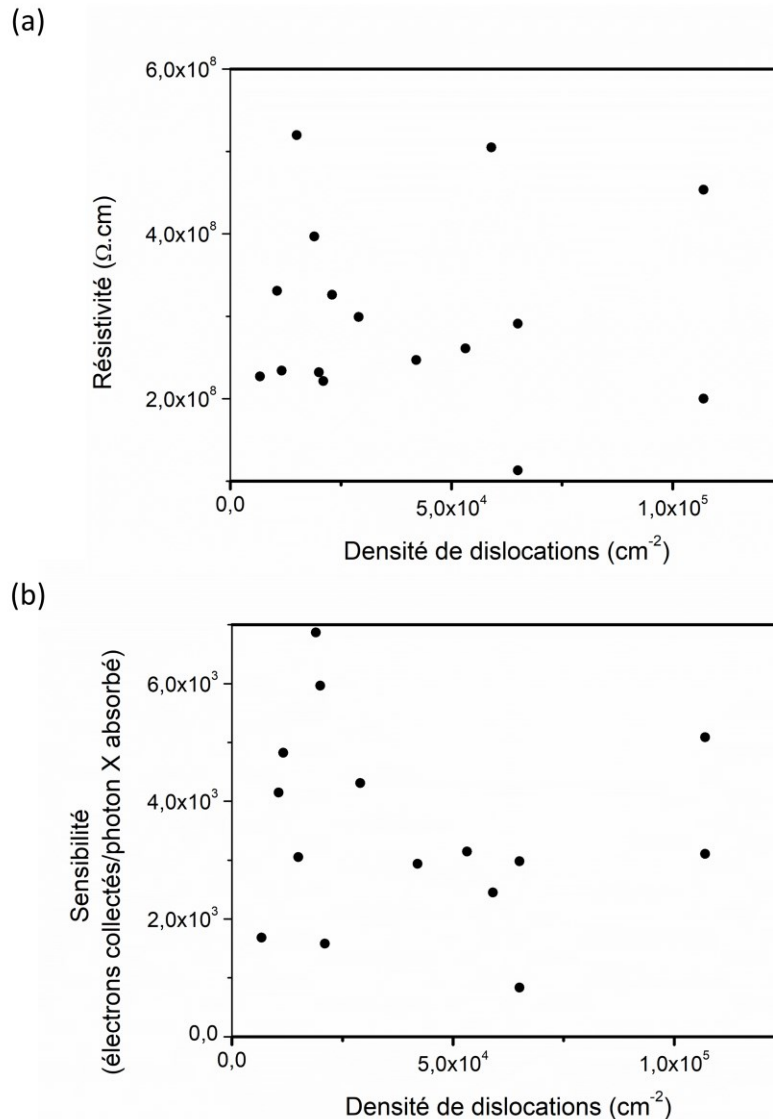


Figure 5-6. Comparaison de (a) la résistivité et de (b) la sensibilité des cristaux en fonction de leur densité de dislocations.

On voit ainsi que, malgré la très large gamme de densité couverte, il n'apparaît aucune corrélation claire entre densités de dislocations et les propriétés électroniques. Ainsi, pour nos dispositifs, les densités de dislocations dans la gamme de $6,7 \cdot 10^3$ à $1,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ n'ont pas d'impact significatif sur la résistivité et la sensibilité.

Actuellement, les densités de dislocations des monocristaux des détecteurs de rayons X à base de CdTe sont de l'ordre de 10^4 cm^{-2} .⁹ Le courant d'obscurité augmente linéairement de 8 pA/dislocation (à 77 K) de cette densité de dislocation à 10^7 cm^{-2} .¹⁰ Toutefois, dans cette même gamme de densité de dislocations, nous n'observons pas cette

augmentation du courant d'obscurité pour les dispositifs à base de MAPbBr₃. Ainsi, les dislocations n'ont pas le même impact sur la résistivité du CdTe et du MAPbBr₃.

3.3. Impact de la pureté du précurseur PbBr₂

Nous avons réalisé une étude préliminaire sur l'effet de l'élaboration de monocristaux de MAPbBr₃ à partir du précurseur PbBr₂ plus ou moins pur (99,999 % mas et 99 % mas) sur la résistivité et la sensibilité des dispositifs réalisés. Comme nous l'avons vu au chapitre 4 (partie 4.2), le césium a été trouvé en quantité dix fois supérieure dans les cristaux obtenus en utilisant le précurseur le moins pur. Nous avons comparé deux cristaux élaborés dans le DMF (*profil linéaire de 4h*) à partir de PbBr₂ à 99 % mas à huit cristaux réalisés dans les mêmes conditions mais à partir du précurseur plus pur (99,999 % mas). Ces conditions de croissance ont été choisies pour nous permettre de comparer des cristaux de dimensions et de teneur en autres défauts cristallins similaires, donc d'isoler l'impact de la seule teneur en impuretés. La Figure 5-7 présente la résistivité et la sensibilité des dispositifs en fonction de la pureté du précurseur PbBr₂ utilisé.

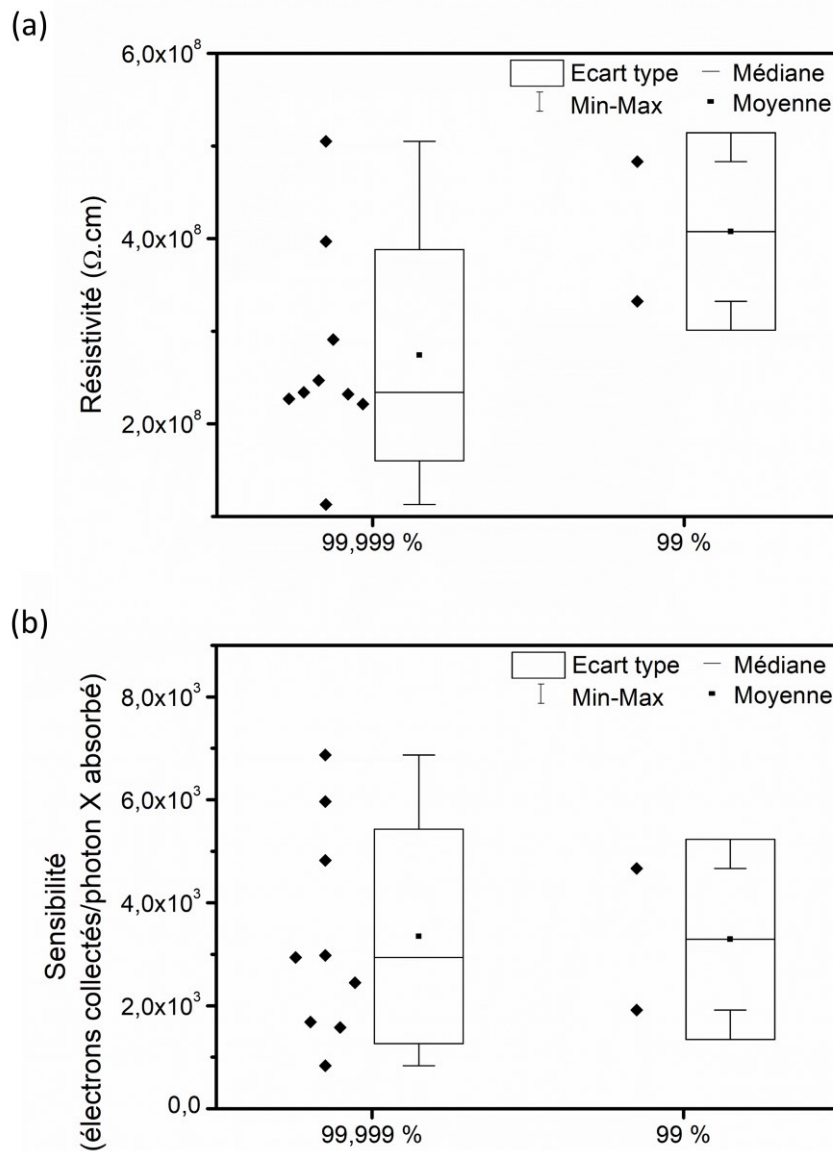


Figure 5-7. Comparaison de (a) la résistivité et de (b) la sensibilité des cristaux en fonction de la pureté du précurseur PbBr_2 utilisé pour leur élaboration.

Il semblerait y avoir une légère augmentation de la résistivité pour les cristaux élaborés à partir du précurseur le moins pur, donc contenant plus de césium. Cette augmentation serait cohérente avec une autre étude où l'utilisation du PbBr_2 moins pur a conduit à une diminution de mobilité des porteurs de charge dans MAPbBr_3 .¹¹ Cela se traduirait par une augmentation de la résistivité, puisqu'elle est proportionnelle à l'inverse de la mobilité. Notons toutefois que la différence alors relevée est deux fois inférieure à l'écart type standard, donc non significative. Au contraire, la résistivité de semi-conducteurs inorganiques peut-être sensiblement diminuée par la présence de certaines impuretés de l'ordre de seulement le ppm.^{12,13} Cette question de l'augmentation de la résistivité du dispositif est un point critique car elle conduit à un plus faible courant d'obscurité, donc

un meilleur rapport signal/bruit pour la détection des rayons X. Étant donné le faible nombre de cristaux testés et la variation limitée de la résistivité, une étude spécifique de l'effet du césium sur la résistivité pourrait être particulièrement intéressante. D'autant plus qu'il n'apparaît pas de corrélation claire entre pureté du précurseur PbBr_2 dans la gamme de 99 % mas et 99,999 % mas et la sensibilité des dispositifs. Ainsi, l'augmentation de la teneur en césium de 0,01 ppm à 0,1 ppm pourrait s'accompagner d'une augmentation de la résistivité sans perte de sensibilité.

D'un point de vue applicatif, notre résultat tend à montrer que la pureté du précurseur PbBr_2 entre 99 % mas et 99,999 % mas n'a pas d'impact négatif significatif sur les propriétés électroniques. La possibilité d'utiliser des précurseurs de la plus faible pureté serait un avantage majeur car il entraînerait une forte diminution du coût de fabrication des dispositifs, passant de 40 à 3 €/cm³ de MAPbBr_3 élaboré.

3.4. Impact des inclusions

Des dispositifs ont été élaborés à partir de monocristaux élaborés dans le DMF et contenant des inclusions nanoscopiques de 10 à 100 nm de diamètre et de densité pouvant varier entre 10^{13} cm^{-3} et 10^{16} cm^{-3} (caractérisés par spectroscopie en transmission). Nous avons vu au chapitre 4 que ces inclusions contiendraient du DMF sous forme liquide (inclusion de solution) ou solide (solvate de plomb). Nous avons ainsi pu comparer les deux cristaux contenant les inclusions les plus volumineuses et/ou en plus grande densité aux douze cristaux contenant les inclusions les moins volumineuses et/ou en plus faibles densité. La Figure 5-8 présente la résistivité et la sensibilité des dispositifs en fonction de leur teneur en inclusions.

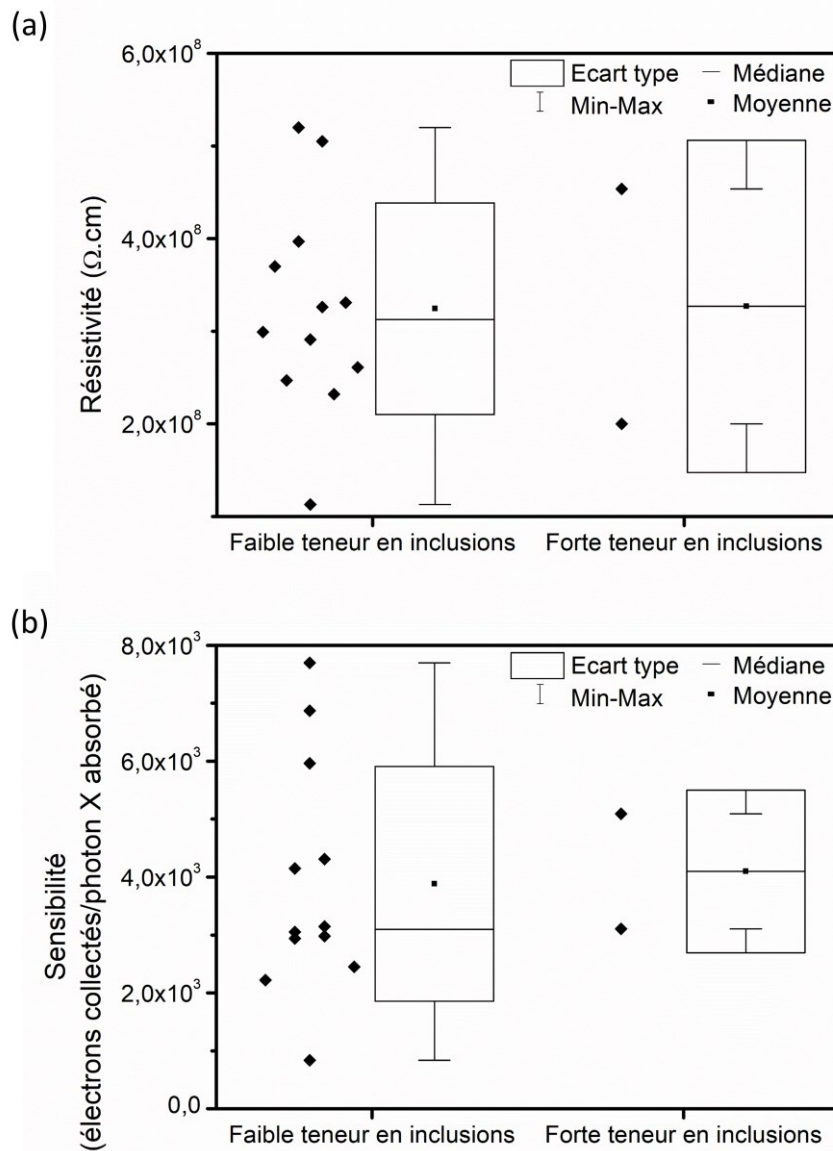


Figure 5-8. Comparaison de (a) la résistivité et de (b) la sensibilité des cristaux en fonction de la leur teneur en inclusions.

Là aussi n'apparaît aucune corrélation claire entre quantité d'inclusions (en volume et/ou en nombre) et les propriétés électroniques. Il ne semble donc pas y avoir d'effet prépondérant des inclusions contenant du DMF, présentes dans les cristaux de MAPbBr_3 .

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, les cristaux élaborés en solution aqueuse de HBr présentent, eux, des volumes opaques, liés à des inclusions micrométriques différentes et en densité de 10^8 cm^{-3} . Deux dispositifs photodétecteurs ont été réalisés à partir de ces cristaux pour être comparé à ceux élaborés dans le DMF. Aussi, malgré le changement de morphologie intervenant pour les croissances dans $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$, les électrodes ont été déposées après polissage de deux faces $\{100\}$ parallèles. La Figure 5-9 montre deux images

caractéristiques des cristaux élaborés dans le DMF (non opaques) et dans les solutions aqueuses de HBr (opaques), et compare leur résistivité.

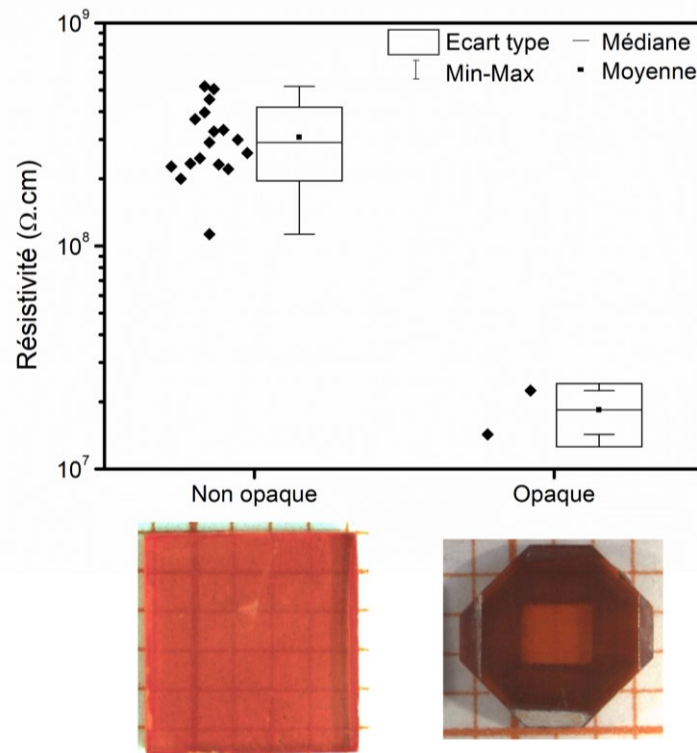


Figure 5-9. Comparaison de la résistivité entre cristaux non opaques et cristaux opaques. Les cristaux sont photographiés sur du papier millimétré.

Les dispositifs réalisés à partir de cristaux opaques ont une résistivité quinze fois inférieure aux autres. En fait, si cette forte diminution de la résistivité des dispositifs était seulement due au volume opaque de cristal, la résistivité de ce volume de cristal serait même cinquante fois inférieure. Le volume opaque se comporterait alors comme un conducteur ohmique à faible résistance électrique qui court-circuite le reste du volume de cristal. De plus, la réponse en photocourant de ces dispositifs à un créneau de photon X est tellement déformée que nous ne pouvons pas donner d'estimation de sensibilité à 50 V/mm (cf. Figure 5-10).

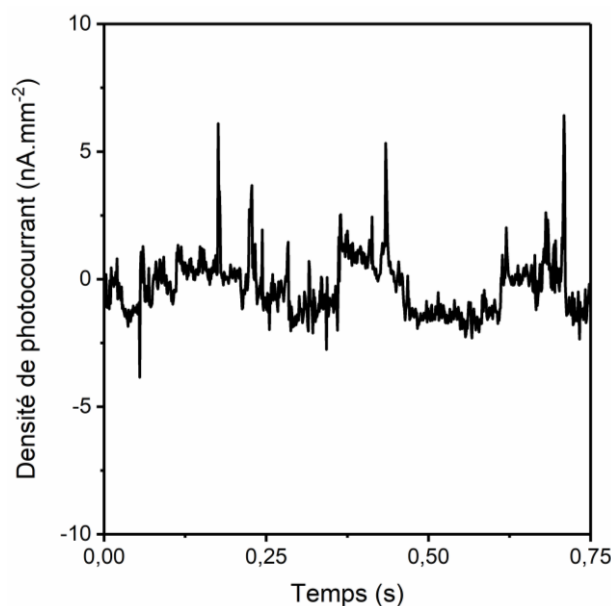


Figure 5-10. Réponse en photocourant d'un dispositif élaboré à partir d'un cristal opaque soumis à des crêneaux de photons X.

Ces résultats permettent de montrer que certaines inclusions peuvent avoir un effet négatif particulièrement marqué. Les inclusions micrométriques en densité de l'ordre de 10^8 cm^{-3} présentes dans les cristaux élaborés en solution aqueuse de HBr ont très fortement dégradé les performances électroniques. Cette dégradation peut être liée à un plus grand nombre de charges libres dans le matériau dû aux inclusions. Nous avons vu au chapitre 4 que ces cristaux contiennent la proportion de césium la plus élevée mesurée dans tous nos cristaux. Nous avons proposé que les inclusions seraient formées par croissance d'une phase pérovskite mixte enrichie en césium et de composition moyenne $\text{MA}_{0,99}\text{Cs}_{0,01}\text{PbBr}_3$. Or, le transfert de charge matrice cristalline/inclusion dépend des positions relatives des bandes de valence et de conduction de MAPbBr_3 et de la phase enrichie en césium. Sur la base des bandes de conduction et de valence de CsPbBr_3 et de MAPbBr_3 de la littérature,¹⁴⁻¹⁶ on peut penser que, pour de « fortes » teneur en césium, l'écartement des bandes de l'inclusion de celles de la matrice MAPbBr_3 permet un transfert de charge augmentant le nombre de porteurs de charges libres et in-fine diminuant la résistivité du matériau. De plus, l'interface MAPbBr_3 /inclusion doit être une zone fortement perturbée, ce qui pourrait par exemple générer des niveaux de pièges dans la bande interdite, et donc là aussi augmenter le nombre de charges libres.

Dans l'étude de la dégradation des propriétés électroniques, le paramètre pertinent ne serait donc pas uniquement la teneur en césium : la manière suivant laquelle il est incorporé jouerait également un rôle important. Sa ségrégation dans des inclusions « riches » en césium plutôt qu'une répartition homogène conduirait à son impact négatif.

Il serait donc important de vérifier la composition de ces inclusions pour confirmer le mode d'action proposé plus haut et déterminer comment en éviter la formation. S'il s'agit

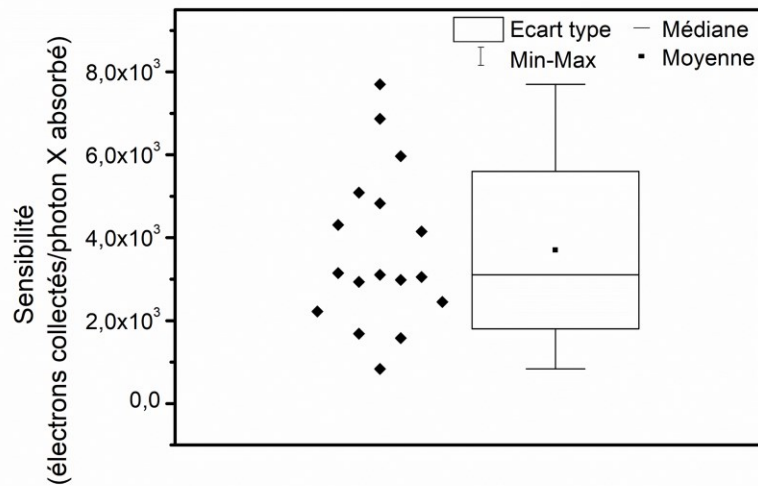
effectivement de pérovskites mixtes entre cations césium et méthylammonium, il est possible de limiter la quantité de ces défauts en menant les croissances dans un solvant tel que le DMF, pour lequel les faces {110} ne participent pas à la croissance (cf. partie 4 du chapitre 4). Il faudra ensuite déterminer dans quelles conditions diminuer davantage la quantité de ces inclusions.

Une étude plus avancée par ToF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) permettrait de comparer l'effet des inclusions en fonction de leur composition, dimension, et densité. En parallèle, des analyses plus avancées permettant de sonder les niveaux de pièges dans la bande interdite (courant stimulé thermiquement, analyse du courant stimulé par la charge d'espace, spectroscopie d'impédance) seraient nécessaires pour mieux cerner les mécanismes en jeu dans l'impact des inclusions. Si on fait l'hypothèse que la variabilité des résultats de la Figure 5-8 est dû à l'impact d'un certain type d'inclusions, leur diminution voire suppression pourrait permettre d'augmenter d'un facteur 5 la résistivité et d'un facteur 8 la sensibilité. Il y a donc un intérêt à continuer d'étudier l'impact des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des dispositifs détecteurs de rayons X, en se concentrant maintenant sur les défauts localisés.

4. Propriétés électroniques moyennes des dispositifs

Tous les dispositifs élaborés à partir de monocristaux non opaques ont une résistivité et une sensibilité du même ordre de grandeur. La Figure 5-11 montre le minimum, le maximum, la moyenne, et la médiane de la résistivité et de la sensibilité des dispositifs.

(a)



(b)

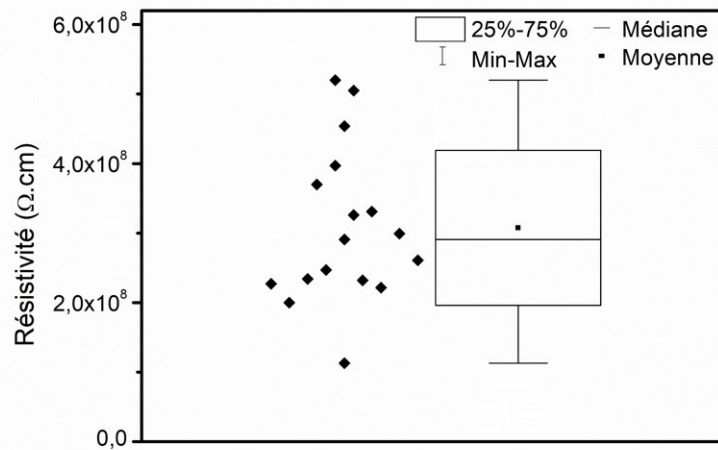


Figure 5-11. (a) Sensibilité et (b) résistivité des dispositifs élaborés à partir de cristaux non opaques.

Cette figure montre tout d'abord que la sensibilité mesurée est systématiquement supérieure à 1000 électrons par photon X absorbé, qui est celle des photodétecteurs actuellement les plus utilisés pour les applications grandes surfaces à base de CsI couplé à une matrice de photodiode en silicium amorphe. Des sensibilités nettement supérieures peuvent être espérées, jusqu'à 7000 électrons/photon X. L'utilisation de MAPbBr_3

permettrait ainsi l'élaboration de dispositifs détecteurs de rayons X bien plus sensibles que ceux actuellement sur le marché pour les applications grandes surfaces.

Cette figure montre également que la résistivité médiane des dispositifs est autour de $3.10^8 \Omega.cm$. Elle est du même ordre que celles présentées dans la littérature pour des dispositifs réalisés avec $MAPbBr_3$ et d'autres contacts électriques.¹⁷⁻¹⁹ Elle est néanmoins trop faible pour des applications de radiographie médicale où l'on cherche à avoir des dispositifs sensibles à de très faibles doses de rayons X afin d'irradier le moins possible les patients. La gamme de résistivité visée se situe autour de $10^{10} \Omega.cm$ afin d'obtenir des courants d'obscurité de l'ordre de $1-10 \text{ nA/cm}^2$. La résistivité de $MAPbBr_3$ pourrait représenter une limitation forte à l'application de ce matériau pour la détection des rayons X.

Néanmoins, plusieurs points permettent de rester optimistes quant à la possibilité d'augmenter cette résistivité. Des défauts ponctuels (non caractérisés dans cette étude) dans le volume des cristaux peuvent engendrer des états localisés dans la bande interdite, diminuant ainsi la résistivité. La détermination des conditions de croissance permettant d'éviter la formation, ou de neutraliser ces défauts permettrait alors d'augmenter la résistivité. Cette deuxième approche a déjà été utilisée avec succès en dopant avec du chlore des dispositifs à base de $MAPbBr_3$.¹⁸ La résistivité a ainsi été augmentée d'un ordre de grandeur, la portant très près de la gamme visée. De plus, les importants progrès réalisés pour les dispositifs de détection directe des rayons X à base de sélénium amorphe montrent que l'ingénierie des contacts peut permettre d'augmenter la résistivité de deux ordres de grandeurs.²⁰ Il sera donc peut-être également possible d'augmenter significativement la résistivité de nos dispositifs à base de $MAPbBr_3$ en optimisant les contacts électriques. Cette optimisation nécessite de disposer de nombreux cristaux de qualité similaire afin d'isoler l'effet des contacts. Ce travail de thèse, en permettant de définir un protocole conduisant de manière reproductible à des cristaux de qualité déterminée, ouvre la voie à ce type d'étude.

5. Conclusions du chapitre 5

L'impact des défauts cristallins (inclusions, contraintes internes, dislocations) sur la sensibilité sous X et la résistivité des détecteurs a été étudié.

Les cristaux les moins contraints ont tendance à avoir les résistivités et sensibilités les plus élevées (respectivement de 27 % et 23 %). Cette tendance n'est toutefois pas significative et devra être confirmée sur un échantillonnage plus grand.

Nous n'avons déterminé aucune corrélation entre densité de dislocations dans la gamme de 7.10^3 à 1.10^5 cm^{-2} et propriétés électroniques.

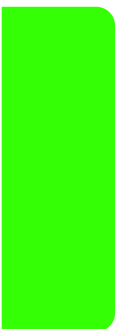
Par ailleurs, avec l'utilisation de précurseur PbBr_2 moins pur, une corrélation pourrait exister entre teneur en césium et résistivité. Néanmoins les résultats sont encore très partiels et mériteraient d'être confirmés.

Nous n'avons observé aucune corrélation entre dimension et densité d'inclusions nanoscopiques présentes dans les cristaux réalisés dans le DMF et propriétés électroniques. Nos résultats montrent néanmoins une forte diminution de la résistivité et de la sensibilité pour les cristaux élaborés en solution aqueuse de HBr, contenant des densités d'inclusions microscopiques élevées, de l'ordre de 10^8 cm^{-3} .

Les dispositifs élaborés à partir de monocristaux de MAPbBr_3 ont une sensibilité en moyenne trois fois plus élevée que les détecteurs de rayons X actuellement les plus utilisés pour les applications grandes surfaces. Leur résistivité est toutefois pour l'instant trop faible pour leur utilisation en radiographie médicale.

- (1) Xiao, J.-W.; Shi, C.; Zhou, C.; Zhang, D.; Li, Y.; Chen, Q. Contact Engineering: Electrode Materials for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **2017**, *1* (9), 1700082. <https://doi.org/10.1002/solr.201700082>.
- (2) Lide, D. R.; Baysinger, G.; Chemistry, S.; Berger, L. I.; Goldberg, R. N.; Kehiaian, H. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*; CRC Press.
- (3) Pospisil, J.; Guerrero, A.; Zmeskal, O.; Weiter, M.; Gallardo, J. J.; Navas, J.; Garcia-Belmonte, G. Reversible Formation of Gold Halides in Single-Crystal Hybrid-Perovskite/Au Interface upon Biasing and Effect on Electronic Carrier Injection. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (32), 1900881. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900881>.
- (4) Wang, J.; Senanayak, S. P.; Liu, J.; Hu, Y.; Shi, Y.; Li, Z.; Zhang, C.; Yang, B.; Jiang, L.; Di, D.; Ievlev, A. V.; Ovchinnikova, O. S.; Ding, T.; Deng, H.; Tang, L.; Guo, Y.; Wang, J.; Xiao, K.; Venkateshvaran, D.; Jiang, L.; Zhu, D.; Siringhaus, H. Investigation of Electrode Electrochemical Reactions in CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Single-Crystal Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (35), 1902618. <https://doi.org/10.1002/adma.201902618>.
- (5) Tisdale, J. T.; Muckley, E.; Ahmadi, M.; Smith, T.; Seal, C.; Lukosi, E.; Ivanov, I. N.; Hu, B. Dynamic Impact of Electrode Materials on Interface of Single-Crystalline Methylammonium Lead Bromide Perovskite. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5* (18), 1800476. <https://doi.org/10.1002/admi.201800476>.
- (6) Jiang, Q.; Zhang, X.; You, J. SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells. *Small* **2018**, *14* (31), 1801154. <https://doi.org/10.1002/smll.201801154>.
- (7) García-Batlle, M.; Baussens, O.; Amari, S.; Zaccaro, J.; Gros-Daillon, E.; Verilhac, J.-M.; Guerrero, A.; Garcia-Belmonte, G. Moving Ions Vary Electronic Conductivity in Lead Bromide Perovskite Single Crystals through Dynamic Doping. **2020**, *9*.
- (8) Absorbance photons X simulée <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom2>.
- (9) Burgess, L.; Kumar, F. J.; Mackenzie, J. Orientation Dependence of Etch Pit Density in (111) and (211) CdZnTe Everson Etch. *J. Electron. Mater.* **2015**, *44* (10), 3277–3282. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3853-y>.
- (10) List, R. S. Electrical Effects of Dislocations and Other Crystallographic Defects in Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te n-on-p Photodiodes. *J. Electron. Mater.* **1993**, *22* (8), 1017–1025.
- (11) Tisdale, J. T.; Smith, T.; Salasin, J. R.; Ahmadi, M.; Johnson, N.; Ievlev, A. V.; Koehler, M.; Rawn, C. J.; Lukosi, E.; Hu, B. Precursor Purity Effects on Solution-Based Growth of MAPbBr₃ Single Crystals towards Efficient Radiation Sensing. *CrystEngComm* **2018**, *20* (48), 7818–7825. <https://doi.org/10.1039/C8CE01498A>.
- (12) Ponpon, J.-P. *Détecteurs à semi-conducteurs: principes et matériaux pour la détection et l'imagerie des rayonnements nucléaires*; Ellipses: Paris, 2007.
- (13) Mataré, H. F. *Defect Electronics in Semiconductors*; Wiley-Interscience: New York, 1971.

-
- (14) Adjokatse, S.; Fang, H.-H.; Loi, M. A. Broadly Tunable Metal Halide Perovskites for Solid-State Light-Emission Applications. *Mater. Today* **2017**, *20* (8), 413–424. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.03.021>.
- (15) Wu, Y.; Chen, W.; Chen, G.; Liu, L.; He, Z.; Liu, R. The Impact of Hybrid Compositional Film/Structure on Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials* **2018**, *8*(6), 356. <https://doi.org/10.3390/nano8060356>.
- (16) Tao, S.; Schmidt, I.; Brocks, G.; Jiang, J.; Tranca, I.; Meerholz, K.; Olthof, S. Absolute Energy Level Positions in Tin- and Lead-Based Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2019**, *10*(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10468-7>.
- (17) Wei, H.; Fang, Y.; Mulligan, P.; Chuirazzi, W.; Fang, H.-H.; Wang, C.; Ecker, B. R.; Gao, Y.; Loi, M. A.; Cao, L.; Huang, J. Sensitive X-Ray Detectors Made of Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Single Crystals. *Nat. Photonics* **2016**, *10*(5), 333–339. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.41>.
- (18) Wei, H.; DeSantis, D.; Wei, W.; Deng, Y.; Guo, D.; Savenije, T. J.; Cao, L.; Huang, J. Dopant Compensation in Alloyed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskite Single Crystals for Gamma-Ray Spectroscopy. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 826–833.
- (19) Liu, X.; Zhang, H.; Zhang, B.; Dong, J.; Jie, W.; Xu, Y. Charge Transport Behavior in Solution-Grown Methylammonium Lead Tribromide Perovskite Single Crystal Using α Particles. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (26), 14355–14361. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03512>.
- (20) Kasap, S.; Frey, J. B.; Belev, G.; Tousignant, O.; Mani, H.; Laperriere, L.; Reznik, A.; Rowlands, J. A. Amorphous Selenium and Its Alloys from Early Xeroradiography to High Resolution X-Ray Image Detectors and Ultrasensitive Imaging Tubes. *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246* (8), 1794–1805. <https://doi.org/10.1002/pssb.200982007>.



Conclusions générales

Cette thèse s'inscrit dans l'étude des pérovskites hybrides utilisées comme semi-conducteur pour la photo-conversion directe des rayons X pour la radiographie médicale. Notre objectif a été d'extraire les performances de dispositifs détecteurs réalisés à partir des cristaux de la plus haute qualité cristalline. Un prérequis à ce type d'étude a été la maîtrise de l'élaboration de monocristaux de qualité cristalline reproductible. Ce contrôle, outre l'estimation du potentiel de ces matériaux, a ouvert la voie à la réalisation d'une étude avancée reliant conditions de croissance, formation de défauts cristallins, et propriétés électroniques du matériau. Afin de pouvoir initier cette large étude, je me suis intéressé à la pérovskite de formule chimique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) et plus particulièrement attaché à déterminer l'effet des conditions de croissance sur la génération de défauts cristallins en solution. Des mesures préliminaires de propriétés électroniques ont permis d'apporter des premières réponses sur l'impact de ces défauts.

L'étude de l'effet des conditions de croissance s'est appuyée sur une meilleure compréhension chimique et thermodynamique des systèmes solvant/ MAPbBr_3 à partir desquels ont été réalisés les cristaux. Il n'y avait dans la littérature que peu de données sur les espèces dissoutes présentes en solution, sur la stabilité chimique et thermique des solutions de croissance, et enfin sur les courbes de solubilité de MAPbBr_3 dans ces solvants. Tous ces éléments ont pourtant un impact fort sur les conditions de croissance ainsi que sur la qualité cristalline des cristaux élaborés. En particulier, la spéciation du $\text{Pb}(+\text{II})$ permet de prévoir et quantifier la diminution ou l'augmentation de la solubilité de MAPbBr_3 dans le N,N-diméthylformamide (DMF) ou en solution aqueuse de HBr en fonction des espèces introduites en solution. Elle permet également de choisir le stockage et les proportions des précurseurs de MAPbBr_3 les plus propices à l'élaboration de cristaux dans des solutions à composition constante en espèces dissoutes, favorables à l'élaboration de cristaux homogène en qualité cristalline. En considérant l'oxydation du $\text{Br}(-\text{I})$, la spéciation du $\text{Pb}(+\text{II})$ a également révélé la complexité des croissances en solution aqueuse de HBr. Les croissances doivent être menées au-dessus de 1,8 mol/L en HBr pour éviter la dégradation de MAPbBr_3 en PbBr_2 , et en-dessous de 8,8 mol/L pour éviter l'oxydation de $\text{Br}(-\text{I})$ en Br_2 .

Pour l'étude des conditions de croissance, nous avons débuté sur la base de la littérature par des croissances nonensemencées de quelques heures dans le DMF hors régime de convection forcée et par montée brutale de la température de la solution de croissance de l'ambiante à plus de 80°C. Nous avons ainsi montré que si ces croissances peuvent conduire à des cristaux millimétriques de bonne qualité optique, elles sont très peu reproductibles en termes de qualité cristalline, avec une probabilité d'obtention de monocristaux de seulement 52 %. Afin d'augmenter la reproductibilité de la croissance de monocristaux par rapport aux polycristaux, nous avons dans un premier temps adapté le

montage expérimental et les conditions de croissance pour réaliser des croissances ensemencées. Un soin tout particulier a été apporté à la sélection, le montage, et aux conditions de reprise de croissance des germes. Nous avons ainsi montré un gain en reproductibilité pour l'obtention de monocristaux, même en utilisant le saut de température brusque inspiré de la littérature. L'amélioration des conditions de croissance a ensuite été réalisée à travers l'optimisation du profil de température, qui a permis un meilleur contrôle de la sursaturation en solution tout au long de la croissance. L'utilisation d'un profil linéaire a permis d'obtenir un monocristal à chaque croissance. Cependant, ce profil de température ne prend en compte ni la forme non linéaire de la courbe de solubilité de MAPbBr_3 dans le DMF, ni les mécanismes de croissance cristalline. Ainsi, **une méthodologie pour la détermination et l'optimisation rapide d'un profil de température non linéaire a été mise en place.** Le cœur de cette méthodologie originale repose sur deux principes. Le premier consiste à fixer une forme de profil de température compatible avec les mécanismes de croissance microscopique de cristaux pour des conditions de croissance données. Le deuxième consiste à optimiser la cinétique de sorte à ce qu'elle corresponde aux vitesses de croissance observées et permette de maintenir la sursaturation constante au cours du temps. Toutefois, l'augmentation de la probabilité de germination parasite des croissances de plus de 4 h dans le DMF nous a conduit à limiter à quelques heures la durée des croissances dans ce solvant. **Les cristaux élaborés en utilisant ce profil de température non linéaire se sont révélées contenir en moyenne cinq fois moins de dislocations que ceux élaborés à partir d'un profil linéaire. De plus, la généralité de cette méthodologie de calcul de profils de température a permis de faire croître des monocristaux dès les premiers essais pour diverses conditions de croissance, et ce, malgré d'importants changements tels que le régime de convection, le solvant de croissance, le volume de solution, et le nombre de germes.** Il a ainsi été possible d'étudier rapidement les effets de nombreuses conditions de croissance, malgré la complexité de la chimie des solutions de croissance et la forte pente de solubilité de MAPbBr_3 dans le DMF.

Un second prérequis à l'étude de l'impact des défauts cristallins sur les propriétés électroniques des dispositifs était de mettre en place un ensemble de caractérisations de la qualité cristalline d'un monocristal d'épaisseur millimétrique de MAPbBr_3 . Nous avons ainsi caractérisé les inclusions par microscopie optique et spectroscopie en transmission, les contraintes internes par photoélasticimétrie, les dislocations par attaque chimique, et les impuretés par ICP-MS et RMN ^1H . Ce travail a conduit à la première estimation des densités de dislocation pour cette famille de matériau. **La large gamme de conditions de croissance utilisées a permis d'élaborer des monocristaux plus ou moins contraints, avec des densités de dislocation relativement faibles variant entre 10^3 cm^{-2} et 10^5 cm^{-2} , de faibles taux d'impuretés (contenant de 0,01 à 1 ppm de Cs), et des transparences caractérisées par une transmittance allant de zéro jusqu'à la transmittance maximale théorique attendue (80 % à la longueur d'onde de 800 nm).**

Les premières caractérisations de dispositifs photoconducteurs élaborés à partir de ces monocristaux ont montré une sensibilité (charges/photon X) plus élevée d'un facteur trois en moyenne que les détecteurs de rayons X actuellement sur le marché pour la radiographie médicale. Leur résistivité de l'ordre de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ est toutefois pour l'instant de deux ordres de grandeurs trop faible pour cette application. Nos résultats préliminaires ne montrent **pas de tendance significative entre cristaux les moins contraints et résistivité et sensibilité**. La légère augmentation observée de ces propriétés électroniques pour les cristaux les moins contraints (respectivement de 27 % et de 23 %) devra être vérifiée sur un échantillonnage plus grand. **La densité de dislocation ne semble pas impacter les performances de base des dispositifs**. Aucune différence n'a été observée entre les dispositifs à base de cristaux à teneur en dislocations variant de $7 \cdot 10^3$ à $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Une étude préliminaire sur des dispositifs contenant de 0,01 à 0,1 ppm de césium indique une **augmentation de la résistivité sans dégradation de la sensibilité pour les plus hautes quantités de césium**. Cet impact sera à confirmer, dans la mesure où il peut avoir des conséquences lourdes sur le coût d'élaboration des cristaux. Par ailleurs, nous avons observé un **fort impact des inclusions micrométriques responsables de l'opacité des cristaux réalisés en solution aqueuse de HBr sur la résistivité et la sensibilité des dispositifs**. Ces défauts entraînent une diminution de la résistivité d'un ordre de grandeur et un signal complètement déformé de photocourant des dispositifs soumis à des impulsions de photons X. Au contraire, **les inclusions nanoscopiques présentent dans les cristaux réalisés dans le DMF ne semblent pas avoir d'effet sur les propriétés électroniques des dispositifs**.

Cette première étude permet de dégager certaines tendances, à confirmer, et nous donne de premières idées concernant les défauts que l'on peut tolérer et ceux à éviter à tout prix pour optimiser les propriétés électroniques de ce matériau pour la détection des rayons X.

Perspectives

Parmi les différents défauts étudiés, les inclusions semblent avoir le plus fort impact sur les performances de base des détecteurs de rayons X, que sont la résistivité et la sensibilité. Au vu de la variabilité de la résistivité et de la sensibilité mesurée d'un dispositif à un autre à partir des cristaux élaborés dans le DMF, la suppression des inclusions pourrait conduire à des gains significatifs, pouvant aller jusqu'à un facteur 5 pour la résistivité et 8 pour la sensibilité. Une étude plus avancée de ces inclusions par ToF-SIMS permettrait de déterminer l'impact de leur composition sur la résistivité et la sensibilité des dispositifs. En parallèle, des analyses plus avancées des propriétés de transport des charges permettant de sonder les niveaux de pièges dans la bande interdite (courant stimulé thermiquement, analyse du courant stimulé par la charge d'espace, spectroscopie d'impédance) seraient nécessaires pour mieux cerner les mécanismes en jeu

et mieux comprendre l'impact des défauts. De plus, des défauts ponctuels intrinsèques telles que des lacunes de brome pourraient également être présents dans tous les cristaux, avec pour conséquence de réduire la résistivité du matériau et induire une conductivité ionique parasite. Une étude par spectroscopie d'annihilation de positon pourrait permettre de caractériser ces défauts. Une suite possible à l'étude de l'impact des défauts cristallins sur les propriétés électroniques de MAPbBr_3 serait donc à la fois de mieux caractériser les défauts localisés, afin de déterminer leur composition, et de déterminer des conditions de croissance permettant d'en réduire la quantité.

Il sera sûrement difficile de déterminer de telles conditions de croissance sans une meilleure compréhension de la chimie des solutions et des croissances dans les systèmes MAPbBr_3 /solvants étudiés. Deux pistes nous semblent plus prometteuses que les autres pour à la fois mieux comprendre ces systèmes et continuer d'améliorer la qualité cristalline. La première piste serait d'étudier l'effet d'une atmosphère sèche et non oxydante sur les croissances. Cela pourrait permettre de mettre en évidence que la présence d'eau ou de dioxygène a un effet non négligeable sur le déroulement des croissances dans le DMF et la teneur en inclusions et défauts ponctuels des cristaux résultants. En particulier, l'eau pourrait permettre la présence d'espèces en solution à base de plomb et d'oxygène, et le dioxygène pourrait mener à l'oxydation du $\text{Br}(-\text{I})$. Une deuxième piste serait d'étudier l'effet du rapport des précurseurs sur les croissances. Nous avons en particulier remarqué qu'un léger excès de plomb correspondant à un rapport de précurseurs $\text{PbBr}_2/\text{MABr}$ de 1,1:1 permet de faire croître des germes peu contraints. Toutefois, l'étude chimique et thermodynamique du chapitre 2 nous a montré qu'il faudrait faire une courbe de solubilité par excès de plomb que l'on veut étudier. Ce genre d'étude ne paraît raisonnable que dans le cas de la mise en place d'un montage permettant des croissances à composition et température fixées. Il serait alors possible de réaliser des croissances à rapport de précurseur fixe, et donc à proportions d'espèces dissoutes en solution fixe. De plus, faire varier le rapport de précurseurs nécessiterait idéalement de déterminer les zones du ternaire DMF/MABr/PbBr_2 dans lesquelles MAPbBr_3 est la seule phase solide stable en solution. Cette seconde étude peut donc être longue à accomplir.

Pour la suite, il sera sûrement intéressant d'étudier des pérovskites hybrides d'autres compositions que MAPbBr_3 . D'une part, nous pouvons envisager d'étudier des pérovskites mixtes du cation organique et de l'anion halogénure afin d'optimiser les propriétés d'intérêt du matériau. De premières études montrent en particulier que des pérovskites mixtes $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ peuvent permettre d'augmenter la résistivité d'un ordre de grandeur. D'autre part, il pourrait être intéressant d'étudier d'autres pérovskites, telle que CsPbBr_3 , qui absorbe davantage les photons X et est bien plus résistif que MAPbBr_3 . Ce matériau est actuellement difficilement élaboré en solution du fait de la cristallisation simultanée de Cs_4PbBr_6 ou CsPb_2Br_5 , toutefois une étude chimique et thermodynamique

des systèmes CsPbBr₃/solvant utilisés dans la littérature pourrait permettre d'en faciliter l'élaboration. Notre méthodologie d'optimisation de profil de température devrait ensuite grandement accélérer l'optimisation des conditions de croissance, même si le solvant devait être changé au cours des optimisations. Enfin, les méthodes de caractérisation de la qualité cristalline utilisés au cours de ce doctorat seraient aussi bien utilisables pour ce matériau.

Des applications en imagerie médicale nécessitent des détecteurs de grandes surfaces, pouvant aller jusqu'à 43 × 43 cm². Il n'est dans ce cas pas envisageable de réaliser des détecteurs à base d'un seul monocristal. Dans le cadre de mon doctorat, nous avons donc commencé à étudier l'intégration sur une surface de couches polycristallines épaisses en solution. Nous avons essayé deux approches d'intégration par voie liquide. La première consiste à la germination puis l'adhésion de cristaux de MAPbBr₃ sur des substrats fonctionnalisés par des couches auto-assemblées présentant des groupements -NH₃⁺Br⁻. De tels substrats devraient permettre la formation de liaisons chimiques fortes entre cristaux et substrat. Nous n'avons toutefois pas réussi à obtenir de la germination préférentielle ou à faire adhérer des cristaux dessus. La seconde approche consiste à réaliser une croissance en solution à partir d'une couche d'amorce micronique de MAPbBr₃ déposée par *spin-coating*. Sur la base de notre étude de la cinétique des croissances de monocristaux en solution, cette approche nous a permis de réaliser des couches épaisses (> 500 μm) dès nos premiers essais. Cette voie prometteuse sera développée dans le cadre du projet européen H2020 PEROXIS.

A1 Calcul de spéciation du Pb(+II)

Contenu de l'annexe

1.	Equations et hypothèses générales	217
1.1.	Conservation de la masse	217
1.1.1.	PbBr ₂	217
1.1.2.	MABr.....	217
1.1.3.	HBr.....	217
1.2.	Loi de Guldberg et Waage	218
1.3.	Conservation de la charge	218
2.	Résolution	218
2.1.	Expressions des concentrations relatives en fonction de [Br ⁻]	218
2.2.	Expression de [Br ⁻]	218
3.	Applications	219
3.1.	DMF	219
3.2.	H ₂ O/HBr.....	221

Cette annexe a pour objectif de montrer la résolution des calculs de spéciation du Pb(+II) à partir des hypothèses faites dans le chapitre 2.

1. Equations et hypothèses générales

Les espèces chimiques suivantes ont été prises en compte pour les calculs de spéciation du Pb(+II) : MA^+ , Pb^{2+} , $Pb.(DMF)_6^{2+}$, $PbBr^+$, $PbBr_2$, $PbBr_3^-$, $PbBr_4^{2-}$, $PbBr_5^{3-}$, $PbBr_6^{4-}$, Br^- , et H_3O^+ . Les équations vont être résolues en considérant la présence de toutes ces espèces en solution, afin de raccourcir les calculs. Pour pouvoir appliquer ces calculs au calcul de la spéciation du Pb(+II) dans le DMF ou une solution aqueuse de HBr, les concentrations des espèces non présentes ou non prises en considération dans ces solvants seront prises égales à zéro.

1.1. Conservation de la masse

Nous supposons qu'il n'y a que des espèces dissoutes en solution, et que le plomb et le brome en solution ont le même degré d'oxydation que dans $MAPbBr_3$.

1.1.1. $PbBr_2$

$$C(PbBr_2) = [Pb^{2+}] + [Pb(DMF)_6^{2+}] + \sum_{i=1}^6 [PbBr_i^{2-i}] \quad A1-1$$

Avec $C(PbBr_2)$ la quantité de matière du précurseurs $PbBr_2$ ajouté en solution sur le volume de la solution.

1.1.2. $MABr$

Nous supposons que $MABr$ est complètement dissocié en ions MA^+ et en Br^- en solution, et que le cation organique ne participe à aucune transformation chimique.

$$C(MABr) = [MA^+] \quad A1-2$$

Avec $C(MABr)$ la quantité de matière du précurseurs $PbBr_2$ ajouté en solution sur le volume de la solution.

1.1.3. HBr

HBr étant un acide fort ($pK_A < 0$), nous le supposons comme complètement dissocié et comme la seule source d'ions H_3O^+ en solution aqueuse.

$$C(HBr) = [H_3O^+] \quad A1-3$$

Avec $C(HBr)$ la quantité de matière de HBr en solution sur le volume de la solution.

1.2. Loi de Guldberg et Waage

En exprimant la quantité de chaque complexe en fonction de sa constante de formation et en réunissant tous les coefficients d'activité avec les constantes de réaction, il vient :¹

$$[PbBr_n^{2-n}] = \beta_n^{(Br)} \cdot [Br^-]^n \cdot [Pb^{2+}] \quad A1-4.n$$

$$[Pb(DMF)_6^{2+}] = \beta_6^{(DMF)} \cdot [Pb^{2+}] \quad A1-5$$

1.3. Conservation de la charge

En conséquence des hypothèses faites pour les équations traduisant la conservation de la masse, l'électroneutralité est exprimée par l'équation suivante :

$$2 \cdot [Pb^{2+}] + 2 \cdot [Pb(DMF)_6^{2+}] + [MA^+] + [H_3O^+] = \sum_{i=1}^6 (i-2) \cdot [PbBr_i^{2-i}] + [Br^-] \quad A1-6$$

2. Résolution

2.1. Expressions des concentrations relatives en fonction de $[Br^-]$

En utilisant les équations A1-4.n et A1-5 dans l'équation A1-1 :

$$\frac{[Pb^{2+}]}{C(PbBr_2)} = \frac{1}{1 + \beta_6^{(DMF)} + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-7$$

En utilisant l'équation A1-7 dans l'équation A1-5 :

$$\frac{[Pb(DMF)_6^{2+}]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_6^{(DMF)}}{1 + \beta_6^{(DMF)} + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-8$$

En utilisant l'équation A1-7 dans les équations A1-4.n, il vient :

$$\frac{[PbBr_n^{2-n}]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_n^{(Br)} \cdot [Br^-]^n}{1 + \beta_6^{(DMF)} + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-9.n$$

2.2. Expression de $[Br^-]$

En utilisant les équations A1-2 et A1-3 dans l'équation A1-6 :

$$2. [Pb^{2+}] + 2. [Pb(DMF)_6^{2+}] + C(MABr) + C(HBr) = \sum_{i=1}^6 (i-2). [PbBr_i^{2-i}] + [Br^-]$$

Puis en utilisant les équations A1-7, A1-8 et A1-9.n, il vient :

$$C(MABr) + C(HBr) - [Br^-] = \frac{-2. (1 + \beta_6^{(DMF)}) + \sum_{i=1}^6 (i-2). \beta_i^{(Br)}. [Br^-]^i}{1 + \beta_6^{(DMF)} + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)}. [Br^-]^i} . C(PbBr_2)$$

D'où :

$$\begin{aligned} & \beta_6^{(Br)}. [Br^-]^7 + \sum_{i=2}^6 \left(\left(\beta_{i-1}^{(Br)} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \left((i-2). C(PbBr_2) - (C(MABr) + C(HBr)) \right) \cdot \beta_i^{(Br)} \right) \cdot [Br^-]^i \right) \\ & \quad + \left(\left(1 + \beta_6^{(DMF)} \right) \right. \\ & \quad \left. - \left(C(PbBr_2) + (C(MABr) + C(HBr)) \right) \cdot \beta_1^{(Br)} \right) \cdot [Br^-] \\ & \quad - \left(2. C(PbBr_2) + (C(MABr) + C(HBr)) \right) \cdot \left(1 + \beta_6^{(DMF)} \right) = 0 \end{aligned} \quad \text{A1-10}$$

3. Applications

3.1. DMF

Les espèces considérées pour les calculs de spéciation dans le DMF sont : MA^+ , Pb^{2+} , $Pb.(DMF)_6^{2+}$, $PbBr_3^-$, $PbBr_4^{2-}$, et Br^- . Les équations permettant les calculs de spéciation deviennent donc (équations A1-1 à A1-6) :

$$C(PbBr_2) = [Pb^{2+}] + [Pb(DMF)_6^{2+}] + [PbBr_3^-] + [PbBr_4^{2-}]$$

$$C(MABr) = [MA^+]$$

$$[Pb(DMF)_6^{2+}] = \beta_6^{(DMF)}. [Pb^{2+}]$$

$$[PbBr_3^-] = \beta_3^{(Br)}. [Br^-]^3. [Pb^{2+}]$$

$$[PbBr_4^{2-}] = \beta_4^{(Br)}. [Br^-]^4. [Pb^{2+}]$$

$$2. [Pb^{2+}] + 2. [Pb(DMF)_6^{2+}] + [MA^+] + [H_3O^+] = -[PbBr_3^-] - 2. [PbBr_4^{2-}] + [Br^-]$$

Nous avons donc 6 équations, pour 6 inconnues et 2 paramètres.

Les constantes de complexation (en supposant les coefficients d'activité égaux à 1, donc en supposant une force ionique nulle en solution) utilisées viennent des références 2,3 :

	$Pb.(DMF)_6^{2+}$	$PbBr_3^-$	$PbBr_4^{2-}$
$\log(\beta)$, I = 0 mol/L	10,2	12,4	13,2

De même que dans la partie 2 (équations A1-7 à A1-10), nous pouvons alors ramener ce système d'équations aux 5 équations suivantes (avec 5 inconnues et 2 paramètres) :

$$\frac{[Pb^{2+}]}{C(PbBr_2)} = \frac{1}{1 + \beta_6^{(DMF)} + \beta_3^{(Br)}. [Br^-]^3 + \beta_4^{(Br)}. [Br^-]^4} \quad \text{A1-11}$$

$$\frac{[Pb(DMF)_6^{2+}]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_6^{(DMF)}}{1 + \beta_6^{(DMF)} + \beta_3^{(Br)} \cdot [Br^-]^3 + \beta_4^{(Br)} \cdot [Br^-]^4} \quad A1-12$$

$$\frac{[PbBr_3^-]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_3^{(Br)} \cdot [Br^-]^3}{1 + \beta_6^{(DMF)} + \beta_3^{(Br)} \cdot [Br^-]^3 + \beta_4^{(Br)} \cdot [Br^-]^4} \quad A1-13$$

$$\frac{[PbBr_4^{2-}]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_4^{(Br)} \cdot [Br^-]^4}{1 + \beta_6^{(DMF)} + \beta_3^{(Br)} \cdot [Br^-]^3 + \beta_4^{(Br)} \cdot [Br^-]^4} \quad A1-14$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=4}^5 \beta_{i-1}^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + \sum_{i=3}^4 ((i-2) \cdot C(PbBr_2) - C(MABr)) \cdot \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i \\ + (1 + \beta_6^{(DMF)}) \cdot [Br^-] - (2 \cdot C(PbBr_2) + C(MABr)) \cdot (1 + \beta_6^{(DMF)}) \\ = 0 \end{aligned} \quad A1-15$$

Les équations A1-11 à A1-14 ont permis de tracer la Figure 2-1, et ont également servi à tracer la Figure 2-2 et la Figure 2-3. Pour ces deux dernières figures, il a fallu pouvoir exprimer $C(MAPbBr_3)$ et $C(PbBr_2)/C(MABr)$ en fonction de $[Br^-]$.

D'une part, il est possible d'exprimer $C(MAPbBr_3)$ en fonction de $[Br^-]$ à partir de l'équation A1-15 en fixant le rapport des précurseurs $PbBr_2/MABr$ à 1:1 ($C(MABr) = C(PbBr_2) = C(MAPbBr_3)$) :

$$\begin{aligned} \sum_{i=4}^5 \beta_{i-1}^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + C(MAPbBr_3) \cdot \beta_4^{(Br)} \cdot [Br^-]^4 + (1 + \beta_6^{(DMF)}) \cdot [Br^-] \\ - 3 \cdot C(MAPbBr_3) \cdot (1 + \beta_6^{(DMF)}) = 0 \end{aligned}$$

D'où :

$$C(MAPbBr_3) = \frac{\sum_{i=4}^5 \beta_{i-1}^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + (1 + \beta_6^{(DMF)}) \cdot [Br^-]}{3 \cdot (1 + \beta_6^{(DMF)}) - \beta_4^{(Br)} \cdot [Br^-]^4} \quad A1-16$$

Ainsi, cette équation permet de calculer $C(MAPbBr_3)$ en fonction de $[Br^-]$, tandis que les équations A1-11 à A1-14 permettent de calculer les concentrations de chaque espèce du Pb(+II) en fonction de $[Br^-]$. Il est alors possible de tracer la Figure 2-2.

D'autre part, il est possible d'exprimer le rapport de précurseurs $C(PbBr_2)/C(MABr)$ en fonction de $[Br^-]$ à partir de l'équation A1-15 :

$$\sum_{i=4}^5 \beta_{i-1}^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + C(MABr) \cdot \sum_{i=3}^4 \left((i-2) \cdot \frac{C(PbBr_2)}{C(MABr)} - 1 \right) \cdot \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + (1 + \beta_6^{(DMF)}) \cdot [Br^-] - C(MABr) \cdot \left(2 \cdot \frac{C(PbBr_2)}{C(MABr)} + 1 \right) \cdot (1 + \beta_6^{(DMF)}) = 0$$

D'où :

$$\frac{C(PbBr_2)}{C(MABr)} = \frac{\frac{1}{C(MABr)} \cdot \left(\sum_{i=4}^5 \beta_{i-1}^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + (1 + \beta_6^{(s)}) \cdot [Br^-] \right) - (1 + \beta_6^{(s)}) - \sum_{i=3}^4 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i}{2 \cdot (1 + \beta_6^{(s)}) - \sum_{i=3}^4 (i-2) \cdot \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i}$$

A1-17

Cette équation permet de calculer $C(PbBr_2)/C(MABr)$ pour un excès de MABr. Il est, de la même manière possible d'exprimer $C(PbBr_2)/C(MABr)$ pour un excès de $PbBr_2$:

$$\frac{C(PbBr_2)}{C(MABr)} = \frac{\sum_{i=3}^4 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + (1 + \beta_6^{(DMF)})}{\frac{1}{C(PbBr_2)} \cdot \left(\sum_{i=4}^5 \beta_{i-1}^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + (1 + \beta_6^{(DMF)}) \cdot [Br^-] \right) - 2 \cdot (1 + \beta_6^{(DMF)}) + \sum_{i=3}^4 (i-2) \cdot \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i}$$

A1-18

De la même manière que pour la Figure 2-2, il est possible de tracer la Figure 2-3 à partir des équations A1-11 à A1-14, et des équations A1-17 et A1-18.

3.2. H₂O/HBr

Les espèces considérées pour les calculs de spéciation dans le DMF sont : MA^+ , Pb^{2+} , $PbBr^+$, $PbBr_2$, $PbBr_3^-$, $PbBr_4^{2-}$, $PbBr_5^{3-}$, $PbBr_6^{4-}$, Br^- , et H_3O^+ . Les équations permettant les calculs de spéciation deviennent donc (équations A1-1 à A1-6) :

$$C(PbBr_2) = [Pb^{2+}] + [Pb(DMF)_6^{2+}] + \sum_{i=1}^6 [PbBr_i^{2-i}]$$

$$C(MABr) = [MA^+]$$

$$C(HBr) = [H_3O^+]$$

$$[PbBr^+] = \beta_1^{(Br)} \cdot [Br^-] \cdot [Pb^{2+}]$$

$$[PbBr_2] = \beta_2^{(Br)} \cdot [Br^-]^2 \cdot [Pb^{2+}]$$

$$[PbBr_3^-] = \beta_3^{(Br)} \cdot [Br^-]^3 \cdot [Pb^{2+}]$$

$$[PbBr_4^{2-}] = \beta_4^{(Br)} \cdot [Br^-]^4 \cdot [Pb^{2+}]$$

$$[PbBr_5^{3-}] = \beta_5^{(Br)} \cdot [Br^-]^5 \cdot [Pb^{2+}]$$

$$[PbBr_6^{4-}] = \beta_6^{(Br)} \cdot [Br^-]^6 \cdot [Pb^{2+}]$$

$$2 \cdot [Pb^{2+}] + [MA^+] + [H_3O^+] = \sum_{i=1}^6 (i-2) \cdot [PbBr_i^{2-i}] + [Br^-]$$

Nous avons donc 10 équations, pour 10 inconnues et 3 paramètres.

Les constantes de complexation (qui, par souci de simplification des notations, incluent les coefficients d'activité) utilisées viennent de la référence 4 pour les trois premières lignes, et de la référence 5 pour la dernière ligne :

	PbBr ⁺	PbBr ₂	PbBr ₃ ⁻	PbBr ₄ ²⁻	PbBr ₅ ³⁻	PbBr ₆ ⁴⁻
log (β), I = 0 mol/L	1,77	2,6	3	2,3	-	-
log (β), I = 1 mol/L	1,1	1,8	2,2	2,0	-	-
log (β), I = 2 mol/L	1,2	2	2,5	2,6	1,6	-
log (β), I = 4 mol/L	1,34	2,19	3,10	3,03	3,15	2,14

De même que dans la partie 2 (équations A1-7 à A1-10), nous pouvons alors ramener ce système d'équations aux 8 équations suivantes (avec 8 inconnues et 3 paramètres) :

$$\frac{[Pb^{2+}]}{C(PbBr_2)} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-19$$

$$\frac{[PbBr^+]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_1^{(Br)} \cdot [Br^-]}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-20$$

$$\frac{[PbBr_2]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_2^{(Br)} \cdot [Br^-]^2}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-21$$

$$\frac{[PbBr_3^-]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_3^{(Br)} \cdot [Br^-]^3}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-22$$

$$\frac{[PbBr_4^{2-}]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_4^{(Br)} \cdot [Br^-]^4}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-23$$

$$\frac{[PbBr_5^{3-}]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_5^{(Br)} \cdot [Br^-]^5}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-24$$

$$\frac{[PbBr_6^{4-}]}{C(PbBr_2)} = \frac{\beta_6^{(Br)} \cdot [Br^-]^6}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i} \quad A1-25$$

$$\sum_{i=2}^7 \beta_{i-1}^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + \sum_{i=1}^6 \left(((i-2) \cdot C(PbBr_2) - (C(MABr) + C(HBr))) \cdot \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i \right) + [Br^-] - (2 \cdot C(PbBr_2) + C(MABr) + C(HBr)) = 0$$

A1-26

Les équations A1-19 à A1-25 ont permis de tracer la Figure 2-5, et ont également servi à tracer la Figure 2-6 et la Figure 2-8. Pour ces deux dernières figures, il a fallu exprimer C(HBr) en fonction de [Br⁻] à partir de l'équation A1-26 :

$$C(HBr) = \frac{\sum_{i=2}^7 \beta_{i-1}^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + \sum_{i=1}^6 ((i-2) \cdot C(PbBr_2) - C(MABr)) \cdot \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i + [Br^-] - (2 \cdot C(PbBr_2) + C(MABr))}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^{(Br)} \cdot [Br^-]^i}$$

A1-27

Ainsi, cette équation permet de calculer $C(\text{HBr})$ en fonction de $[\text{Br}^-]$, tandis que les équations de A1-19 à A1-25 permettent de calculer les concentrations de chaque espèce du $\text{Pb}(+\text{II})$ en fonction de $[\text{Br}^-]$. Il est alors possible de tracer la Figure 2-6 et la Figure 2-8.

- (1) DeVoe, H. *Thermodynamics and Chemistry*. **2010**.
- (2) Matsuura, N.; Takizawa, M.; Sasaki, Y. Formation of Halogenide Complexes of Cadmium or Lead in Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylformamide or Propylene Carbonate. *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1976**, No. 9, 1495–1498. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1976.1495>.
- (3) Matsuura, N.; Takizawa, M.; Sasaki, Y. Selective Solvation of Lead Ion with Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylformamide and Propylene Carbonate in Nitromethane. *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1977**, No. 2, 186–190. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1977.186>.
- (4) Kotrly, S.; Sucha, L. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*; Ellis Horwood series in analytical chemistry; Ellis Horwood [u.a.]: Chichester, 1985.
- (5) Ferri, D.; Salvatore, F.; Vasca, E. Complex Formation Between Lead(II) and Bromide Ions. *J. Coord. Chem.* **1989**, 20 (1), 11–20. <https://doi.org/10.1080/00958978909408843>.

Contenu de l'annexe

1.	Système de croissance et sondes de température utilisées pour l'étude thermique	227
1.1.	Système de croissance	227
1.2.	Sondes de température utilisées pour l'étude thermique du système de croissance	227
2.	Cinétique de l'évolution de la température du système de croissance	228
3.	Compléments sur le suivi cinétique des croissances.....	230

L'objectif ici est de détailler l'étude thermique du système utilisé pour les croissances dans le DMF.

1. Système de croissance et sondes de température utilisées pour l'étude thermique

1.1. Système de croissance

Le contrôle de la température de la solution de croissance se fait au moyen d'un circulateur d'eau équipé d'un régulateur de température à $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Cette eau chauffe un bain d'huile en passant dans un béccher à paroi double enveloppe. Le bain d'huile chauffe les flacons contenant les solutions de croissance (Figure A1-1).

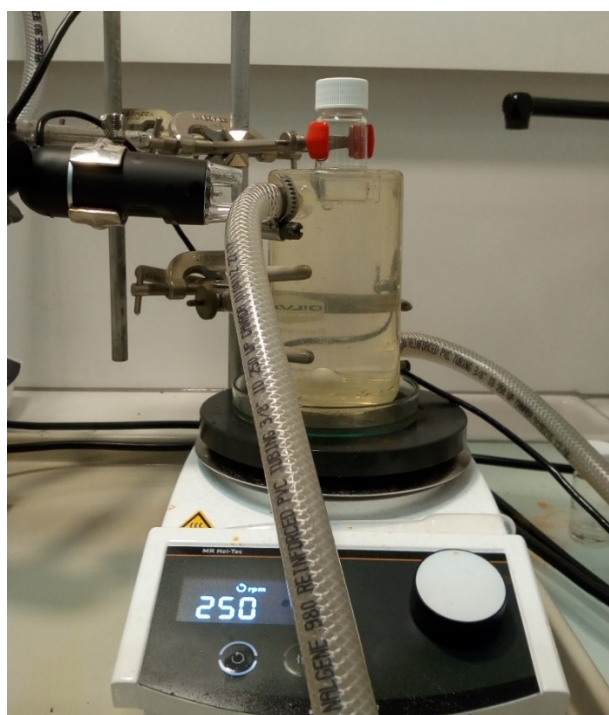


Figure A1-1. Montage expérimental utilisé pour les croissances ensemencées hors régime de convection forcée réalisées dans le DMF.

1.2. Sondes de température utilisées pour l'étude thermique du système de croissance

Il est possible de mesurer une température à partir d'une sonde PT100 ou d'un thermocouple. Une sonde PT100 permet de mesurer la température grâce à la connaissance de la résistivité du platine qui la constitue en fonction de la température. Un thermocouple permet de déterminer une température grâce à la connaissance de la différence de potentiel entre deux métaux en contact (chromel et alumel pour un thermocouple de type K) en fonction de la température des métaux. Cette sonde de température est précise à $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Elle est moins précise qu'une sonde PT100, mais a

l'avantage de permettre un relevé de température local et d'introduire un volume de sonde négligeable dans les liquides dont nous voulons relever la température. Nous avons en particulier remarqué que la température mesurée dans une solution de 5 mL chauffée au-dessus de l'ambiante était sous-estimée par une sonde PT100. C'est pourquoi, nous n'avons utilisé que des thermocouples pour les mesures qui suivent.

L'étalonnage du thermocouple de type K utilisé comme référence a été vérifié en mesurant le point de fusion de l'eau. Pour ce faire, un trou a été percé dans un glaçon et le thermocouple y a été laissé plusieurs minutes. Pour la suite, nous ne nous sommes pas intéressés aux températures absolues, mais aux températures relatives à ce thermocouple de référence. La mesure du point de fusion de l'eau permettait de s'assurer qu'il n'y avait pas de dérive du lecteur et de la sonde utilisés comme système de mesure de température de référence.

2. Cinétique de l'évolution de la température du système de croissance

Différents thermocouples calibrés nous ont permis de déterminer les cinétiques de thermalisation du bain d'huile dans lequel sont placés les flacons contenant les solutions de croissance. La Figure A2-2 trace la variation au cours du temps de la consigne du régulateur, la thermalisation de l'eau du circulateur et la température du bain d'huile.

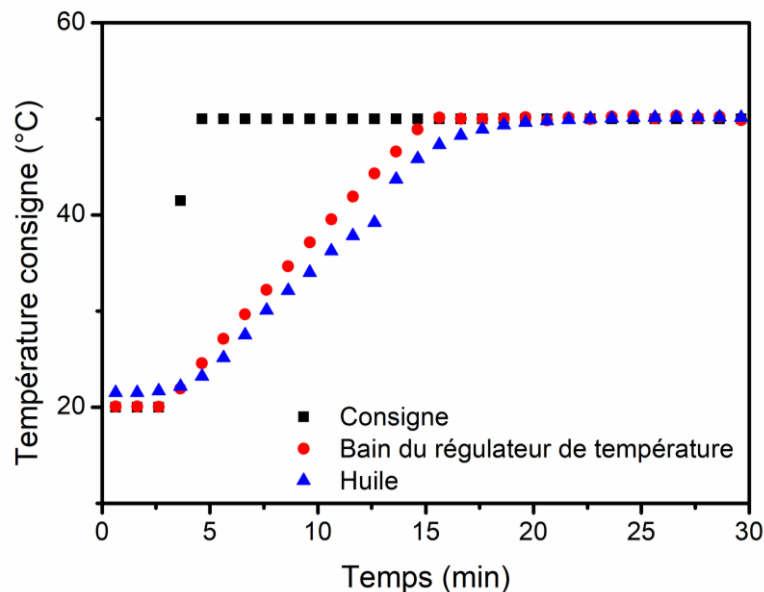


Figure A2-2. Evolution de la température consigne, ainsi que de l'eau du circulateur de température, et du bain d'huile.

Cette figure montre que le bain d'huile est thermalisé en moins de 30 min et que ce temps de thermalisation est en grande partie due au temps de thermalisation de l'eau du circulateur.

Nous avons ensuite déterminé la cinétique de thermalisation d'une solution de croissance à température ambiante plongée dans le bain d'huile (Figure A2-3) lorsque l'eau du circulateur et l'huile étaient déjà thermalisées.

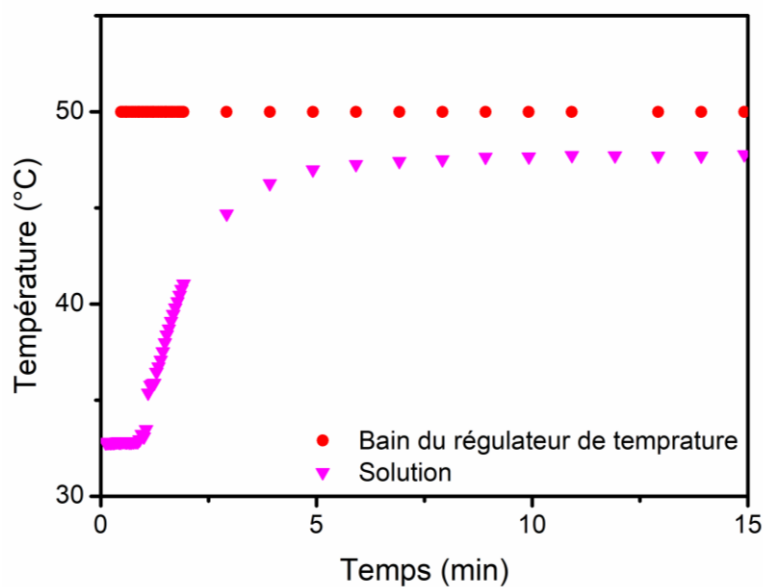


Figure A2-3. Evolution de la température consigne du circulateur d'eau, ainsi que du bain d'huile.

Cette figure montre que les solutions de croissances sont thermalisées en moins de 10 min.

Enfin, la Figure A2-4 compare un profil de température consigne à celui mesuré en solution.^a

^a Ce profil correspond aux toutes premières reprises de croissance utilisées durant ce doctorat. L'étape de reprise de croissance ne correspond pas à celles utilisées pour l'optimisation des profils de température.

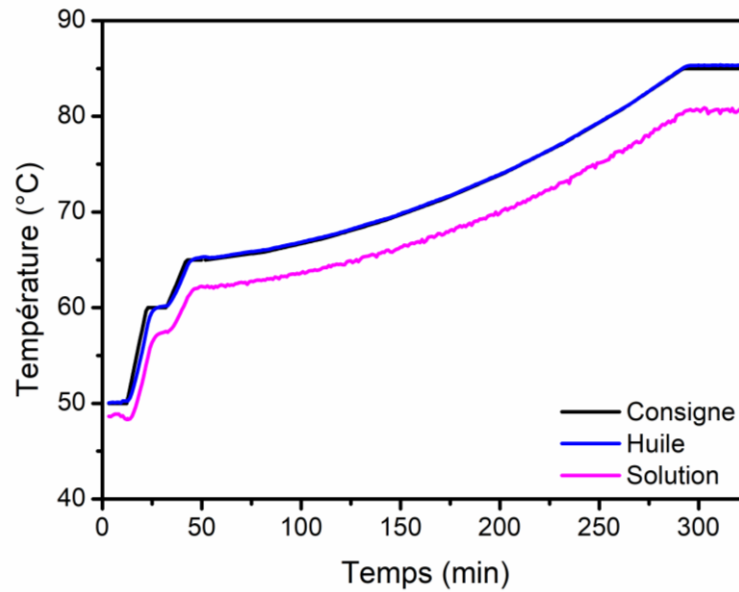


Figure A2-4. Comparaison d'un profil de température consigne à celui mesuré dans le bain d'huile et dans une solution de croissance.

Cette figure montre que le bain d'huile suit fidèlement le profil de température consigne. Elle montre également un retard de deux à cinq minutes de la température de la solution de croissance par rapport à la consigne, ainsi qu'un décalage en température d'autant plus grand que la température consigne est élevée. Ce décalage en température a été pris en compte pour l'établissement des reprises de croissance qui ont suivis et pour le suivi de la cinétique de croissance.

3. Compléments sur le suivi cinétique des croissances

La Figure 3-28 du chapitre 3 montre que le paramètre cinétique α_2 décroît lorsque le bilan de cristallisation atteint 33 % pour le *profil linéaire de 4 h*. On fait la même observation pour la *marche de température à 85°C* (Figure A2-5) et le *profil adaptatif de 4 h* (Figure A2-6).

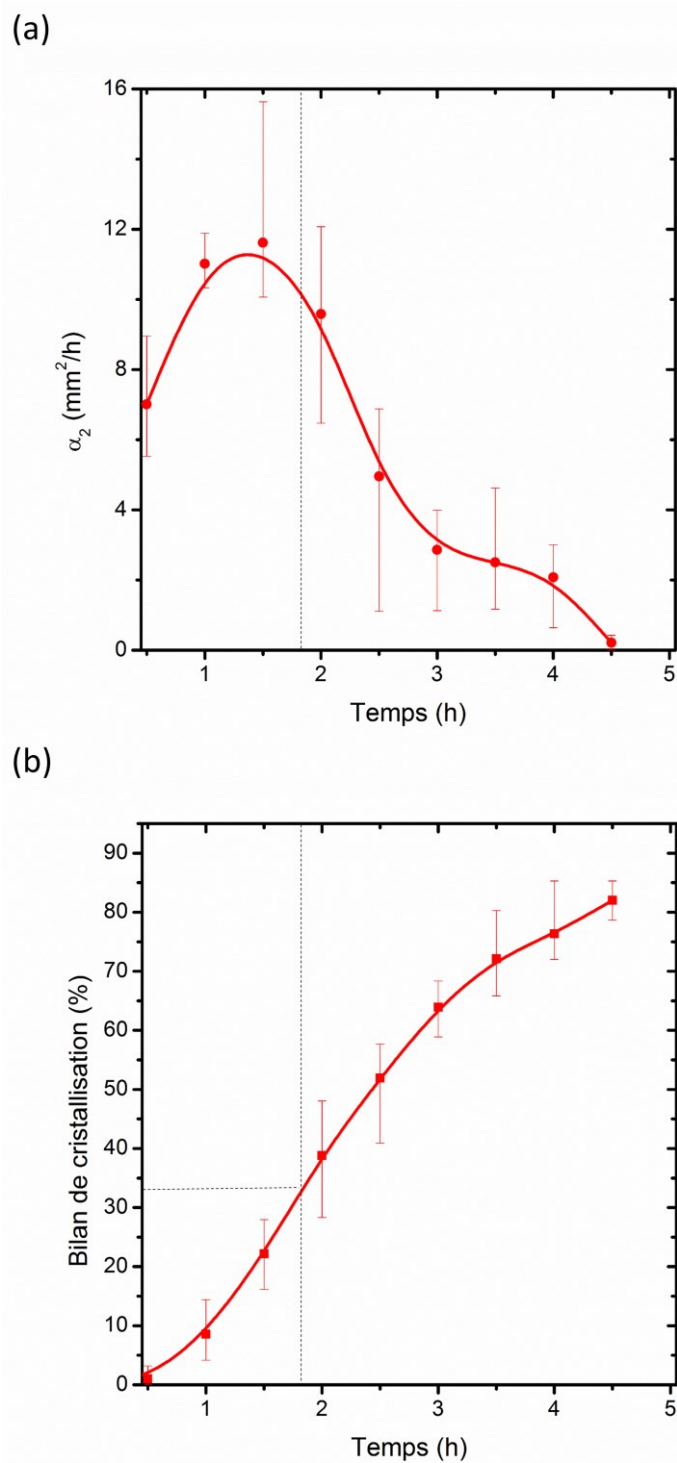


Figure A2-5. (a) Paramètre cinétique α_2 en fonction du temps et (b) bilan de cristallisation pour la *marche de température à 85°C*.

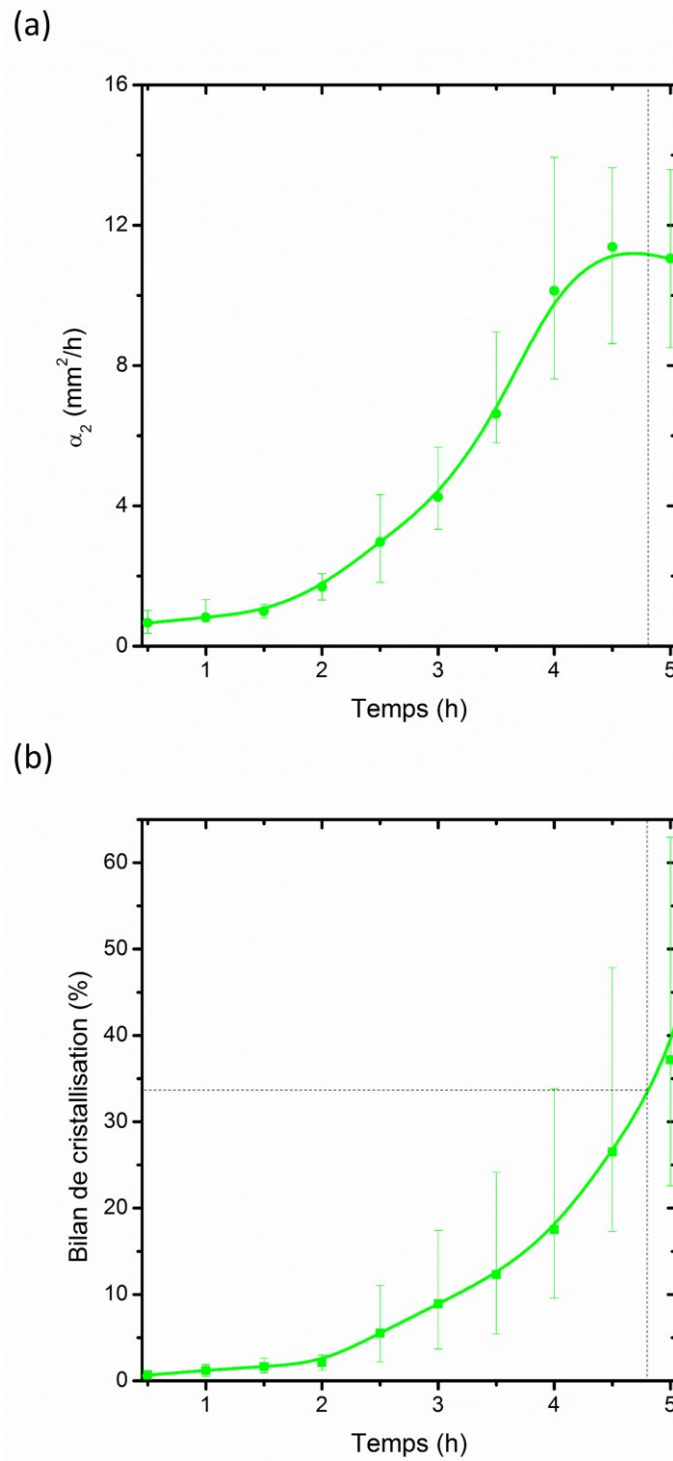


Figure A2-6. (a) Paramètre cinétique α_2 en fonction du temps et (b) bilan de cristallisation pour le *profil adaptatif de 4 h*.

Contenu de l'annexe

1. Spectroscopie en transmission	235
1.1. Expression de la transmittance spéculaire en fonction des pertes par réflexion, absorption, et diffusion.....	235
1.2. Effet des contraintes internes des cristaux sur la transmittance spéculaire.. ..	236
2. Photoélasticimétrie	237

1. Spectroscopie en transmission

1.1. Expression de la transmittance spéculaire en fonction des pertes par réflexion, absorption, et diffusion

Considérons un cristal isotrope ayant deux faces planes parallèles, séparées par une distance e , et un faisceau lumineux traversant de part en part ce cristal par ces deux faces. Le milieu autour du cristal est de l'air. Le faisceau a une section inférieure à celle des surfaces du cristal qu'il traverse. L'intensité incidente, en entrée, est notée I_0 , et l'intensité transmise, en sortie, est notée I_t .

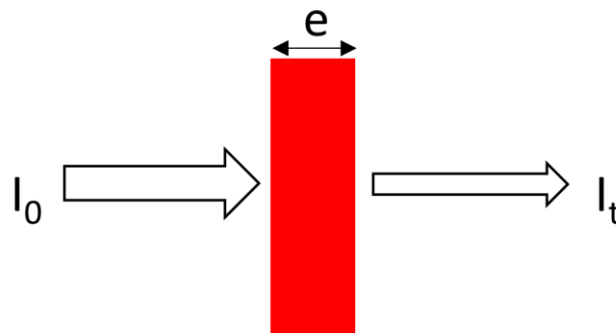


Figure A3-1. Représentation d'un monocristal traversé par un faisceau lumineux.

Etant donné les pertes aux interfaces et dans le cristal, il vient :¹

$$TR(\lambda) = \frac{I_t}{I_0}(\lambda) = RF(\lambda) \cdot AD(\lambda) \quad \text{A3-1}$$

Avec :

- $TR(\lambda)$ la transmittance spéculaire, à la longueur d'onde λ
- $RF(\lambda)$ la fraction d'intensité restante après pertes par réflexions aux interfaces, à la longueur d'onde λ
- $AD(\lambda)$ la fraction d'intensité restante après absorption et diffusion dans le cristal, à la longueur d'onde λ .

Lors de la traversée d'un dioptre plan air/cristal par une onde monochromatique en incidence normale, on a :¹

$$T(\lambda) = \frac{4 \cdot n_c(\lambda)}{(1 + n(\lambda))^2} \quad \text{A3-2}$$

Avec :

- $T(\lambda)$ la fraction d'intensité transmise qui traverse le dioptre
- $n_c(\lambda)$ l'indice optique du cristal, à la longueur d'onde λ

Ainsi en négligeant les réflexions multiples, il vient :

$$RF(\lambda) = T^2(\lambda) = \left(\frac{4 \cdot n_c(\lambda)}{(1 + n_c(\lambda))^2} \right)^2 \quad \text{A3-3}$$

Les pertes d'intensité par absorption et diffusion dans le cristal, sont exprimées par l'équation suivante :¹

$$AD(\lambda) = e^{-\alpha \cdot e} \quad \text{A3-4}$$

$$\alpha = a + \tau$$

Avec :

- α le coefficient d'atténuation linéaire
- a le coefficient d'absorption
- τ le coefficient de diffusion

D'après les équations A3-1, A3-3, et A3-4 :

$$TR(\lambda) = \frac{I_t}{I_0}(\lambda) = T^2(\lambda) \cdot e^{-\alpha \cdot e} \quad \text{A3-5}$$

Cette équation exprime la transmittance spéculaire en fonction des pertes par réflexion (pour deux interfaces air/cristal planes).

D'une part, les équations A3-3 et A3-5 permettent de calculer le coefficient d'atténuation du cristal à partir de sa transmittance spéculaire et de son indice optique :

$$\alpha = \frac{1}{e} \cdot \ln \left(\frac{1}{TR(\lambda)} \cdot \left(\frac{4 \cdot n_c(\lambda)}{(1 + n_c(\lambda))^2} \right)^2 \right) \quad \text{A3-6}$$

D'autre part, l'équation A3-5 permet de calculer la transmittance spéculaire d'un cristal en fonction des pertes par absorption et diffusion. En se basant sur nos caractérisations utilisant une sphère d'intégration, nous considérerons dans la suite que le coefficient d'absorption est négligeable devant celui de diffusion. De plus, nous ferons l'hypothèse que les centres diffuseurs ont le même indice optique, et sont sphériques et monodisperses. Le coefficient de diffusion pourra alors être exprimé en fonction de l'efficacité de diffusion Q des centres diffuseurs, qui est une quantité adimensionnée définie à partir du coefficient de diffusion :¹

$$\tau = N^* \cdot \frac{\pi \cdot d^2 \cdot Q}{4} \quad \text{A3-7}$$

Avec N^* la densité des centres diffuseurs, et d leur diamètre.

Dans le cadre de ces hypothèses, il est possible de calculer l'efficacité de diffusion Q en fonction du paramètre de taille ($x_t = \frac{\pi \cdot n_c \cdot d}{\lambda}$). Il est alors possible de calculer la transmittance spéculaire :

$$TR(\lambda) = \left(\frac{4 \cdot n_c(\lambda)}{(1 + n_c(\lambda))^2} \right)^2 \cdot \exp \left(- \frac{\pi \cdot N^* \cdot d^2 \cdot Q}{4} \cdot e \right) \quad \text{A3-8}$$

1.2. Effet des contraintes internes des cristaux sur la transmittance spéculaire

Un cristal qui dépolarisent la lumière de façon inhomogène a été utilisé pour voir l'effet de sa capacité à dépolariser la lumière sur la mesure de la transmittance spéculaire (Figure A3-2). Deux mesures de transmittances spéculaires ont été effectués pour deux polarisations rectiligne différente de la lumière du faisceau incident.

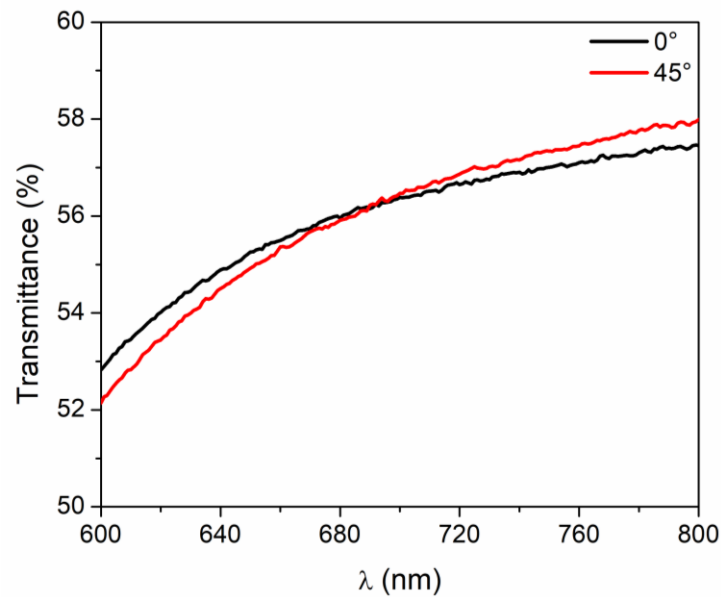


Figure A3-2. Transmittance spéculaire dans une section de 2 mm de diamètre d'un monocristal de MAPbBr_3 de contraintes internes inhomogènes pour deux polarisations rectilignes différentes du faisceau incident.

On constate une différence maximale de l'ordre de 1 % attribuable aux contraintes internes. Ces mesures suggèrent donc que les contraintes internes ont un effet négligeable sur la transmittance spéculaire par rapport aux inclusions (de l'ordre de 10 % de variation de transmittance spéculaire).

2. Photoélasticimétrie

La Figure A3-3 montre un monocristal de MAPbBr_3 sans contrainte interne, à gauche. Au moment où le monocristal est attrapé avec une pince (au milieu, et à droite), on voit que la lumière est dépolarisée au niveau de l'application de la contrainte. Lorsque les contraintes sont relâchées le cristal ne dépolarisent plus la lumière. Il est toutefois important de noter qu'un cristal, même manipulé avec précaution, fini par dépolarisier la lumière à force de manipulations (Figure A3-4).

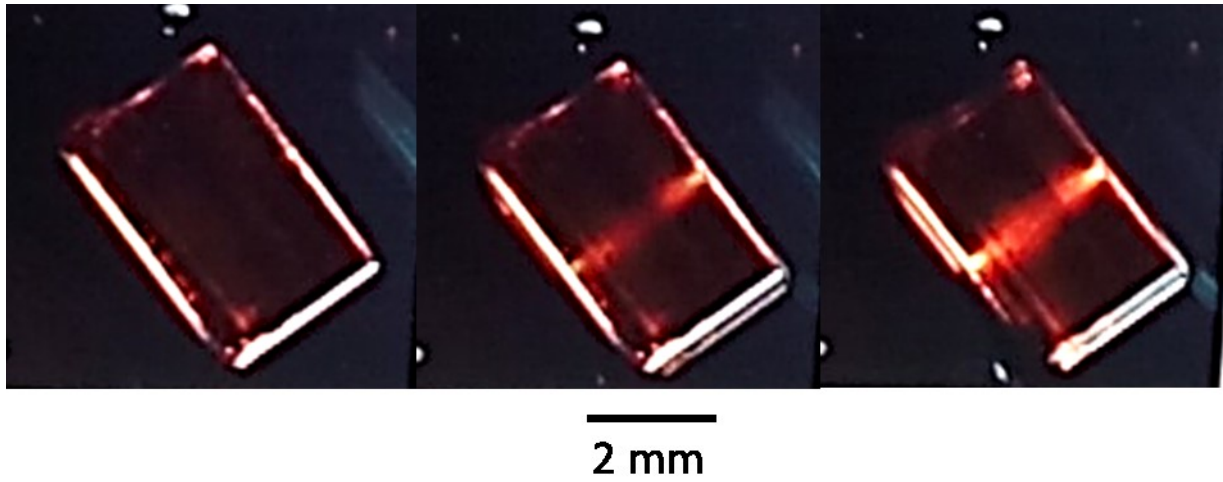


Figure A3-3. Monocrystal observé à la binoculaire entre polariseur et analyseur croisés. L'image de gauche montre le monocrystal simplement posé sur une lame en verre. Les images du centre et de droite montrent le cristal attrapé par une pince.

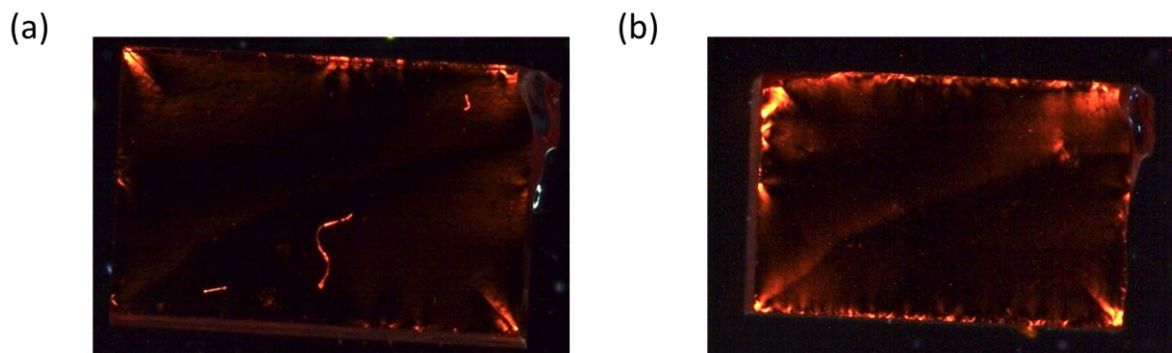


Figure A3-4. Monocrystal de la Figure A3-3 observé à la binoculaire entre polariseur et analyseur croisés (a) avant et (b) après de nombreuses manipulations.

-
- (1) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004. Chap. 3, 4, et 11

Résumé

La pérovskite hybride organique-inorganique MAPbBr_3 est un semi-conducteur prometteur pour les applications en détection des rayons X. La photodétection dans la gamme d'énergie utilisée en radiographie médicale nécessite une forte épaisseur de matériau ($> 500 \mu\text{m}$). L'objectif principal de ce travail a été d'étudier l'impact des conditions de croissance en solution de cristaux d'épaisseur millimétrique sur les défauts cristallins (contraintes, dislocations, inclusions, et impuretés). A cette occasion, nous avons mis en place une méthodologie originale pour l'optimisation rapide des conditions de croissance sur la base des mécanismes de croissance et du suivi de la cinétique des croissances. Les conditions de croissance utilisées ont permis de réaliser des cristaux couvrant une large gamme de défauts cristallins. L'impact de ces défauts sur les propriétés électroniques des dispositifs détecteurs X à base de monocristaux de MAPbBr_3 a été étudié. Il apparaît que les contraintes, dislocations, impuretés, et inclusions nanoscopiques de solvant impactent peu la résistivité et la sensibilité des détecteurs. En contrepartie, une forte densité d'inclusions micrométriques tend à dégrader significativement les propriétés électroniques des dispositifs.

Mots-clés : croissance, cristal, pérovskite, défaut, détecteur, rayons X.

Abstract

The hybrid organic-inorganic perovskite MAPbBr_3 is a promising semiconductor for X-ray detection applications. Photodetection in the energy range used in medical radiography requires a high material thickness ($> 500 \mu\text{m}$). The main objective of this work was to study the impact of solution growth conditions of millimeter thick crystals on crystal defects (strains, dislocations, inclusions, and impurities). In this context, we set up an original methodology for the rapid optimization of growth conditions based on growth mechanisms and growth kinetics monitoring. The growth conditions used enabled us to produce crystals covering a wide range of crystal defects. The impact of these defects on the electronic properties of MAPbBr_3 single crystal X-ray detector devices was studied. It appears that strains, dislocations, impurities, and nanoscopic solvent inclusions have little impact on the resistivity and sensitivity of the detectors. On the other hand, a high density of micrometric inclusions tends to significantly degrade the electronic properties of the devices.

Keywords: crystal growth, perovskite, defect, detector, X-ray.