



**HAL**  
open science

**Elaboration et caractérisation de films minces de  
pérovskites halogénées inorganiques : Stabilisation de  
dispositifs photovoltaïques par ajout de la phase 2D  
Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>**

Edouard Breniaux

► **To cite this version:**

Edouard Breniaux. Elaboration et caractérisation de films minces de pérovskites halogénées inorganiques : Stabilisation de dispositifs photovoltaïques par ajout de la phase 2D Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2021. Français. NNT : 2021TOU30157 . tel-03626508

**HAL Id: tel-03626508**

**<https://theses.hal.science/tel-03626508v1>**

Submitted on 31 Mar 2022

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par

**Edouard BRENIAUX**

Le 23 Novembre 2021

**Elaboration et caractérisation de films minces de pérovskites halogénées inorganiques - Stabilisation de dispositifs photovoltaïques par ajout de la phase 2D  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2$**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche :

**CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux**

Thèse dirigée par

**Christophe TENAILLEAU et Pascal DUFOUR**

Jury

**M. Stéphane CROS**, CEA-LITEN, Bourget du Lac, Rapporteur

**M. Nicolas MERCIER**, MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, Rapporteur

**Mme Catherine AMIENS**, LCC-TMBI, Université de Toulouse 3, Examinatrice

**M. Johann BOUCLÉ**, XLIM, Université de Limoges, Examinateur

**Mme Claudine KATAN**, ISCR, Université de Rennes 1, Examinatrice

**M. Christophe TENAILLEAU**, CIRIMAT, Université de Toulouse 3, Directeur de thèse

**M. Pascal DUFOUR**, CIRIMAT, Université de Toulouse 3, Invité



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux) de l'université Paul Sabatier de Toulouse, dans l'équipe Oxydes à Valences Mixtes et dans le cadre d'un contrat MESR.

Une thèse est un travail qui récompense une seule personne en lui délivrant un diplôme, mais son bon déroulement est le fruit de nombreuses interactions. J'ai personnellement eu la chance d'être très bien entouré lors de ces 3 années :

Je remercie en premier lieu le directeur du CIRIMAT, monsieur Christophe Laurent, pour m'avoir accueilli (au sens propre du terme) lors de ma première visite au CIRIMAT, et d'avoir pris le temps de m'exposer sa vision de la recherche et de l'environnement scientifique Toulousain. Cette première rencontre à Toulouse a été importante pour me décider à quitter mon amour Strasbourg.

Je remercie Messieurs Stéphane Cros et Nicolas Mercier, rapporteurs de cette thèse, pour avoir jugé ces travaux ainsi que pour les échanges instructifs que nous avons pu avoir dans ce cadre.

J'adresse également mes remerciements à Madame Catherine Amiens pour avoir accepté la présidence du jury de ma thèse, ainsi que pour ses conseils et ses remarques pertinentes lors de nos échanges.

Je remercie Madame Claudine Katan d'avoir examiné mon travail de thèse, ainsi que pour son accompagnement tout au long de ma thèse lors de nos rencontres dans différents événements. Son expertise et ses critiques constructives m'ont permis de développer des connaissances solides sur les pérovskites halogénées, et sa bienveillance m'a donné beaucoup de confiance pour mes présentations de travaux scientifiques.

Je remercie Monsieur Johann Bouclé d'avoir examiné mon travail de thèse, ainsi que pour son accueil au laboratoire XLIM, dans lequel j'ai eu la chance de m'enrichir de son expertise dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques à base de pérovskites.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse Christophe Tenailleau pour le temps qu'il m'a accordé de manière très, très, très régulière dès que j'en avais besoin et sans compter, pour sa confiance et pour la relation que nous avons pu tisser. Je fais partie des rares doctorants qui pouvaient dans la même journée faire une réunion avec leur directeur de thèse, et jouer avec lui au foot le soir (et même se faire délivrer une passe décisive !). La liberté que nous avions sur le projet et ce cadre de travail étaient extrêmement épanouissant et je mesure maintenant la chance que j'ai eu de pouvoir vivre ma thèse de cette manière.

Sur cette fameuse passe décisive, c'était mon deuxième directeur de thèse, Pascal Dufour qui défendait en face (désolé). Je te remercie profondément pour ton accompagnement tout au long du projet, ton aide dans les moments de doute, ainsi que pour la sagesse et l'expérience que tu as su m'apporter lors de ces travaux. Ta bonne humeur, ta vision et tes conseils ont fait de ma thèse une expérience très agréable.

En parlant de foot, je me dois de remercier chaleureusement mon ami et collègue de bureau monsieur Julien Wagner pour tous les bons moments qu'on a pu passer ensemble. Des premiers foots à la pétanque, en passant par tes 30 ans, les Beethoven remix dans le B112, les soirées champions league, les PDL, les sombreros débordement à gauche pointard 2<sup>e</sup> poteau WAGNER... C'était un pur régal, et aussi une grande chance de te rencontrer et de partager ces 3 ans avec toi.

Dans ce bon vieux B112, je dois également une fière chandelle à monsieur Vignesh Gunasebatman. Merci pour ton aide tout au long de la thèse, toutes les bricoles que tu as pris le temps de faire avec moi qui m'ont beaucoup aidé pour ma thèse, les culbutes ratées à la piscine qui m'ont bien fait rire et permis de déconnecter pendant la rédaction, les canailles, les marvels/DC's que tu as accepté de regarder avec moi... Ha, et désolé pour le crossfit ...

Je remercie également monsieur Kévin Brousse, pour les innombrables conversations que l'on a pu avoir, les soirées foot, les évasions, ses conseils avisés de vieux briscard pour les différentes étapes que j'ai pu rencontrer en thèse, les crochets débordement côté droit grosse frappe 2<sup>e</sup> poteau L'EXPERT...

Un grand merci également à monsieur Andréas Flaureau pour ses conseils et nos rigolades, les aprèms jeux de société, les pokers, les foots/baskets, les canailles (encore), les évasions (toujours), les crêpes (rares), les banoffees (hmm), les lundis soirs épiques...

Toujours au B112, je remercie la relève, madame Elodie Marcerou. Merci pour ~~ton stage~~, d'avoir laissé mon œuvre d'art au B112, ta bonne humeur, ton côté mama organisatrice, ton vin chaud (double merci), les canailles (encore et encore), les swageloks 😊, ton arrivée dans le bureau a été un vrai bonheur (finalement !) ... Si c'était à refaire, peut être que je te prendrais en stage cette fois ...

Ensuite, je remercie également ma génération de doctorants, les 1A comme je les appelle depuis 3 ans : Ariane, Juliette, Mélanie, Guillaume et Marco pour les bons moments qu'on a pu passer ensemble, et cette première année marquée par beaucoup de bons moments avec le Graph ou encore le Fiesta. Si je me suis senti bien en arrivant au laboratoire, c'est aussi grâce à ce groupe qu'on a pu former ensemble.

Merci à l'équipe MPG pour tous ces bons lundis matins et les p'tits déjs des perdants...

Merci à la team Pharma avec Maylis, Laure, Thibault, Fahd pour les sorties toulousaines.

Merci également aux personnes du CIRIMAT qui m'ont épaulé, accompagné, conseillé ou fait rire pendant ces 3 ans : Anagha Sasikumar, Geoffroy Chevallier, Sophie Guillemet, Pascal Lenormand, Patrice Simon, Benjamin Duployer, Isabelle Pasquet, Yann Borjon-Piron, Marie-Claire Barthelemy, Barbara Daffos, Eric Pinchard, Jerome Esvan, Sandrine Duluard, Yohann Thimont, Vincent Baylac, Abderahmane Brahmi, Guy Bares, Nabila Smahi-Medjahri, Maryse Bellanger, Jessie Bagneris, Murielle Soleillant...

Un merci spécial à mes stagiaires qui ont travaillé sur mon projet de thèse et qui m'ont permis d'obtenir des résultats très intéressants : Vincent, Emilie, Edelmy, Emma, Zoé, Xavier.

Je remercie nos nombreux collaborateurs et notamment : Karthick Sekar et Ceren Yildirim du laboratoire XLIM pour leur très grande assistance lors de mes venues à Limoges, Nicolas Ratel-Ramond du CEMES pour les nombreuses mesures DRX, Sonia Mallet-Ladeira de l'ICT pour les mesures DRX sur monocristaux, ainsi qu'Andrea Balocchi du LPCNO pour les mesures de photoluminescence.

Merci au groupe de recherche GDR HPero pour les différents évènements organisés afin d'animer la recherche scientifique sur les pérovskites en France, ainsi que pour la bourse de mobilité qu'il m'a attribuée et qui m'a permis de réaliser des mobilités pendant ma thèse.

Merci tout particulier à mon équipe de foot « Les Briscards », pour tous ces mardis soirs d'amusements, cet animal de la savane qu'on adore partager, et ces moments que je ne manquerais pour rien au monde ! On les aura ces « FC Croisés ».

Merci à ma box de CrossFit, la Team Shaka pour ces séances de sudation, de rires et d'entraide. C'était un grand plaisir de partager ce sport avec vous !

Merci à mes amis Lucas, Mickael et Victor de m'avoir précieusement accompagné pendant cette thèse et depuis bien plus longtemps, ainsi que pour m'avoir permis de déconnecter par moment !

Enfin, un grand merci à mon frère Victor pour son aide et son soutien sans faille, pour m'avoir ramassé plus d'une fois dans les moments difficiles et notamment dans mon cursus étudiant qui commençait mal ! Je partais avec les bonnes cartes en main en t'ayant dans mon coin. T'es le numéro 10 dans ma team.

Merci également à mes parents pour leur soutien, pour m'avoir permis de réaliser des études pour assouvir ma curiosité scientifique, et pour m'avoir soutenu sans compter pendant les 26 dernières années. Vous m'avez fait un beau cadeau en m'apprenant à comprendre les mécaniques de la vie. J'ai une pensée pour ma famille également, mes grands-pères et ceux à qui on a dû dire au revoir en chemin. Vous êtes mes exemples et m'avez donné beaucoup de force qui me servira toute ma vie.

Enfin (là c'est vraiment la dernière), il ne me reste plus qu'à remercier mon trésor, Clémence. Ensemble en 6 ans, on a connu l'arrêt Copenhague du bus G à Strasbourg au début 2015, on a roulé à vélo par  $-10^{\circ}\text{C}$  dans Strasbourg, on a perdu nos 2 batteries de voiture le même jour et par ces mêmes  $-10^{\circ}\text{C}$ , on a découvert que le gewurztraminer avait un arôme de litchi, on a jeté notre écharpe d'ingénieur puis on a traversé la France pour faire notre thèse dans la même ville et dans le même labo, on a découvert la belle liégeoise, on s'est émerveillés devant la Grave et son ciel en feu, on est tombés amoureux des côtes nord-irlandaises, on a essayé de retenir des menus de restaurant (t'as gagné),

on a appris à négocier des prix (j'ai gagné), et on était tellement bien tous les deux qu'on s'est même confinés ensemble pendant 2 mois. Je peux pas décrire tout ce que tu m'as apporté chaton.

« Une vie tranquille et modeste apporte plus de joie que la recherche du succès qui implique une agitation permanente. »

Albert Einstein

« La vie, c'est comme un bâton. Tous les jours, t'en manges un bout, et c'est toi qui en choisit le goût. »

Papi Bernard

---

# Sommaire

---



---

<b>Abréviations</b> .....	5
<b>Introduction Générale</b> .....	9
<b>Chapitre 1</b> - Les pérovskites halogénées pour le photovoltaïque .....	17
<b>Chapitre 2</b> - Méthodes de synthèse et de caractérisation .....	71
<b>Chapitre 3</b> - $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ - Synthèse, caractérisation, substitutions et intégration dans un dispositif photovoltaïque .....	101
<b>Chapitre 4</b> - Etude de la cristallisation et des transformations structurales de films minces de $\text{CsPbI}_3$ et $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ - Stabilisation de phase par ajout de $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ .....	145
<b>Chapitre 5</b> - Préparation de films minces à base de pérovskite halogénée inorganique pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques .....	197
<b>Conclusion Générale</b> .....	243
<b>Regard lucide sur les énergies renouvelables et la neutralité carbone</b> .....	249
<b>Annexes</b> .....	261



---

# Abréviations

---

---

BC = Bande de Conduction

BV = Bande de Valence

C<sub>60</sub>-BCP = 2,9-Diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline de fullerène C<sub>60</sub>

CdTe = Tellurure de cadmium

CIGS = Alliage de sélénure de cuivre/indium et de cuivre/gallium

CZTS = Sulfure de cuivre, zinc et étain de formule Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>

CSP = Cellules Solaires à Pérovskites

DFT = Density Functional Theory

DMAC = DiMéthylACétamide

DMF = N,N-DiMéthylFormamide

DMSO = DiMéthylSulfOxyde

DRX = Diffractométrie de Rayons X

DSSC = Dye-Sensitized Solar Cells

EVA = Ethylene Vinyl Acetate

FAPbI<sub>3</sub>

FTO = Fluorine doped Tin Oxide

GaAs = Arséniure de gallium

GBL = Gamma-ButyroLactone

ITO = Tin doped Indium Oxide

LCOE = Levelized Cost of Energy

MAPbI<sub>3</sub>

MTE = Matériaux Transporteur d'Electron (ou ETM pour Electron Transporting Material)

MTT = Matériaux Transporteur de Trou (ou HTM pour Hole Transporting Material)

NMP = N-Méthyl-2-Pyrrolidone

P<sub>3</sub>HT = Poly(3-HexylThiophene)

---

PC<sub>70</sub>BM = [6,6]-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester

PDCBT = poly[5,5-bis(2-butyloctyl)-(2,2-bithiophene)-4,4'-dicarboxylate-alt-5,5'-2,2'-bithiophene]

PEDOT:PSS = Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate)

PTAA = Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]

PV = PhotoVoltaïque

PVD = Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

SOC = Couplage Spin-Orbit (Spin-Orbit Coupling)

Spiro-OMeTAD = 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene



---

# Introduction générale

---

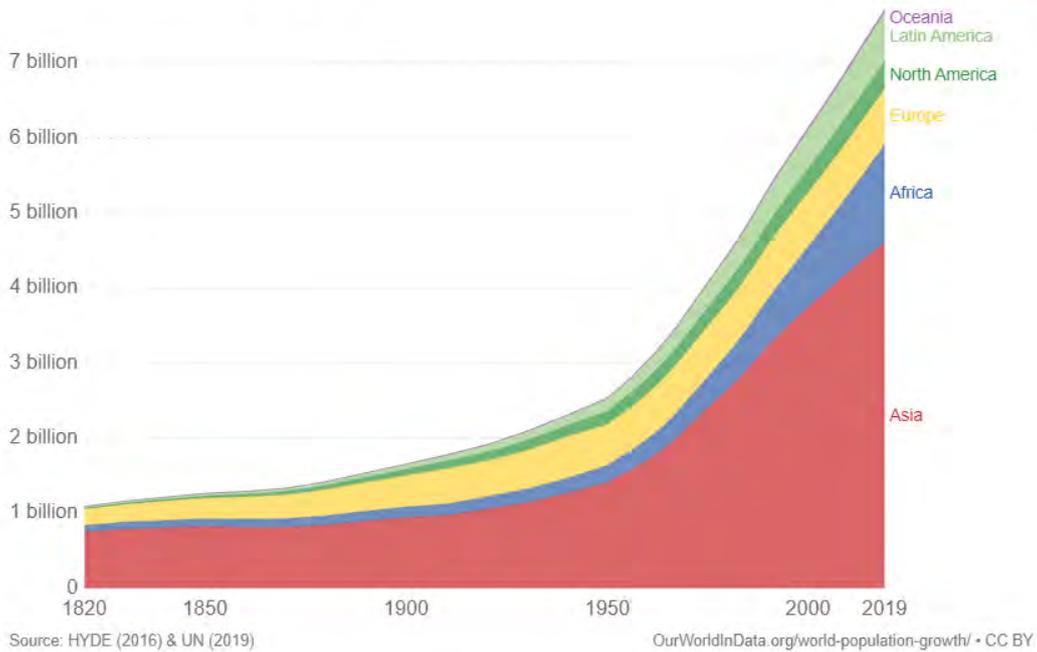


---

Les besoins en énergies de notre société augmentent de manière exponentielle. La demande en ressources énergétiques est liée à l'activité industrielle et proportionnelle à la population et au niveau de développement des pays. La Figure 1 représente l'évolution de la population et de la demande en énergie de manière chronologique depuis le 19<sup>e</sup> siècle [1]. Celle-ci a mis des milliers d'années à atteindre le milliard d'habitants, puis une centaine d'années pour atteindre le 2<sup>e</sup>. Aujourd'hui, la Terre abrite près de 8 milliards d'âmes qui nécessitent un apport constant en électricité pour des besoins primaires tels que se chauffer, s'éclairer, etc... Entre 1800 et aujourd'hui, l'humanité a pu compenser l'augmentation rapide des besoins énergétiques de la population en s'appuyant très largement sur les énergies fossiles telles que le gaz, le charbon ou le pétrole (Voir Figure 1). Encore aujourd'hui, la population et des besoins énergétiques continuent de croître rapidement, entraînant une consommation toujours plus rapide des énergies fossiles.

Alors comment rendre nos moyens de production d'énergie moins coûteux pour l'environnement tout en satisfaisant la demande qui est de plus en plus forte ? La réponse réside probablement d'une part sur la sobriété énergétique, mais également dans un « mix énergétique » renouvelable, c'est-à-dire sur une multitude de sources de production renouvelables capables de produire de l'énergie de manière continue sans émettre de gaz à effet de serre. Bien que présentes en quantités conséquentes sur Terre, les énergies fossiles sont limitées et s'amenuisent à une vitesse vertigineuse. Elles représentent actuellement entre 80 et 90% de nos moyens de production d'énergie. D'après un rapport de British Petroleum Company [2] de 2019 portant sur l'année 2018, le mix énergétique était ainsi réparti: 32% de pétrole, 28% de charbon, 24% provenant du gaz naturel, 4% de nucléaire et 11% d'énergies renouvelables. Le mix des énergies renouvelables est alors composé de : 6,8 % d'hydroélectrique, 2,1% d'éolien, 1% de biomasse et géothermie, **1% de solaire photovoltaïque** et enfin 0,6% d'agro-carburants produits à partir de ressources cultivables. Ces données ne prennent cependant pas en compte les énergies auto-produites par le chauffage au bois, la géothermie ou le solaire thermique, qui équivaldraient à environ 9% du mix énergétique, et qui sont renouvelables. Ainsi, les énergies renouvelables représenteraient au total déjà près de 20% de l'énergie consommée au niveau mondial. Bien qu'encourageants, ces chiffres ne doivent pas minimiser l'importance du changement à opérer. Au rythme où elles sont actuellement consommées, les réserves en gaz, pétrole et charbon seront épuisées avant la fin du XXI<sup>e</sup> siècle [3]-[5]. Dans le mix énergétique mondial, les sources renouvelables sont encore très minoritaires. L'énergie solaire représente par exemple moins de 1% de la production mondiale.

## World population by region



## Global primary energy consumption

Global primary energy consumption, measured in terawatt-hours (TWh) per year. Here 'other renewables' are renewable technologies not including solar, wind, hydropower and traditional biofuels.

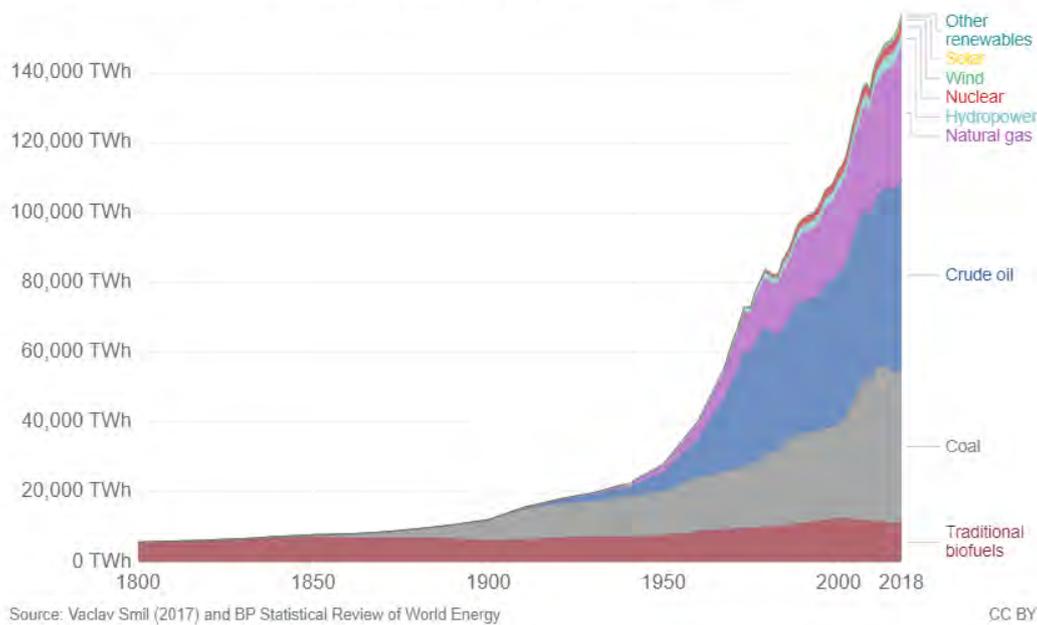


Figure 1 Evolution de la population (en haut) et de la consommation d'énergie (en bas) du XIX<sup>e</sup> siècle à aujourd'hui [1], [6].

D'après Perez et al. (voir Figure 2), l'énergie exploitable de manière renouvelable représente au minimum 30 TW auquel s'ajoute 23000TW provenant de l'énergie solaire (théorique sur toute la surface de la Terre recouverte par 70% d'eau) [7].

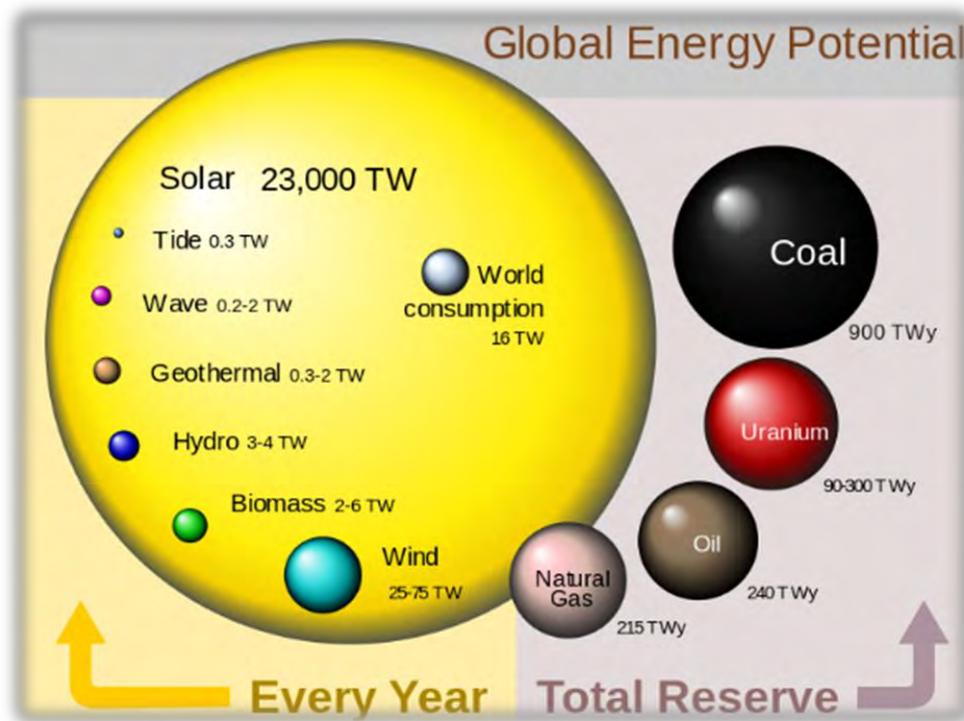


Figure 2 Réserves mondiales en énergies fossiles et potentiel annuel des énergies renouvelables [7].

Une donnée étonnante est alors observée : l'énergie solaire délivrée annuellement sur Terre, elle-seule, suffirait à alimenter la planète en énergie. Créer un mix énergétique plus vert sans utiliser l'énergie solaire paraît donc incohérent. Son développement dans les années à venir ne fait aucun doute, il dépendra surtout des améliorations technologiques d'une part et d'autre part des politiques gouvernementales appliquées. Dans sa « Feuille de route pour l'énergie à l'horizon 2050 », la commission européenne vise au moins 30% d'énergies renouvelables d'ici 2030 afin d'atteindre la neutralité carbone en 2050. Pour cela, la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque est l'une des voies privilégiées pour aboutir à ces objectifs.

La 1<sup>ère</sup> génération de panneaux photovoltaïques à base de silicium monocristallin et polycristallin domine encore actuellement le marché. Leurs bons rendements (~20% et ~16% respectivement) et leur très bonne durée de vie (> 30 ans et ~25 ans respectivement) illustrent la difficulté de développer une technologie concurrente. Les panneaux de 2<sup>e</sup> génération à base de films minces de GaAs, CdTe ou CIGS présentent des difficultés à être aussi rentables car leurs coûts de fabrication sont trop élevés pour être industrialisés à grande échelle. Les technologies de 3<sup>e</sup> génération photovoltaïques sont les technologies organiques (OPV), CZTS, les cellules solaires

---

à colorants, à base de quantum-dots, ainsi que les pérovskites halogénées. Dans cette catégorie, les pérovskites halogénées présentent les meilleurs rendements et sont vecteurs d'espoir pour démocratiser d'avantage l'énergie photovoltaïque tout en lui apportant de nouvelles applications. Cependant au début de ces travaux de thèse, ces matériaux ne présentaient pas encore une stabilité suffisante pour être industrialisés. L'humidité, les rayonnements ainsi que la température sont autant de facteurs qui dégradent rapidement les performances des dispositifs photovoltaïques. Mais l'utilisation de pérovskites halogénées inorganiques est susceptible d'apporter des améliorations. C'est dans cette perspective que se projettent ces travaux de thèse visant à préparer et améliorer les performances et la stabilité de ces composés. Pour répondre à cette problématique, ce manuscrit sera divisé en 5 parties.

Dans le chapitre 1, un état de l'art sur les pérovskites halogénées sera présenté, et un accent particulier sera mis sur les phases toutes inorganiques présentant des propriétés prometteuses pour des applications photovoltaïques. Différentes voies de stabilisation seront discutées, notamment par le dopage cationique et la réduction de la dimension structurale.

Le chapitre 2 décrira les méthodes de synthèse développées au CIRIMAT pour obtenir les matériaux sous forme de poudres, monocristaux et films minces. Les méthodes de caractérisations structurales utilisées pour analyser ces matériaux seront précisément décrites, avec notamment la diffraction des rayons X in-situ, la détermination de contraintes et de texture par DRX équipée d'un berceau et d'un détecteur plan, ainsi que la diffraction sur monocristal.

Dans le 3<sup>e</sup> chapitre, la nouvelle synthèse du composé  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  (structure « 2D » de type Ruddlesden-Popper, découverte en 2018) sera présentée. Différentes voies de préparation ont été développées pour obtenir des poudres, des films minces ainsi que des monocristaux de cette phase. Par la suite, des substitutions cationiques permettront de diminuer la teneur en plomb et de modifier les propriétés microstructurales et optoélectroniques du matériau. L'intégration de cette nouvelle structure « 2D », dérivée de la pérovskite, dans une cellule solaire sera également étudiée.

Dans le chapitre 4, la formation de films minces de pérovskites de composition  $\text{CsPbI}_3$  et  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  sera analysée par diffraction des rayons X in-situ. Le taux optimal d'addition de phase « 2D » dans ces phases pérovskites références dites « 3D » sera déterminé. L'influence de cette phase « 2D » sur la microstructure et la cinétique de cristallisation sera analysée. L'impact de ce nouveau mix 3D/2D sur la stabilité de la phase noire sera présentée. Cette étude sera complétée par une optimisation de la température de dépôt du mix  $\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  par traitement

---

thermique « flash » sous air. Ensuite, une analyse de l'influence de la phase « 2D » sur la dilatation thermique et les macro-contraintes présentes dans les films minces sera développée.

Enfin dans le chapitre 5, l'optimisation des dépôts de couches minces de mix « 3D/2D » sur substrat de FTO/SnO<sub>2</sub> sera discutée. Un procédé de dépôt sous flux d'azote permettant l'obtention de films minces homogènes et compacts sera décrit. Des dopages seront réalisés sur ces films minces optimisés de mix 3D/2D afin d'améliorer la taille de grains du dépôt pour obtenir de meilleures performances. Ces films seront ensuite intégrés dans des dispositifs photovoltaïques afin de mesurer leurs performances et leur stabilité. Une étude assistée par la diffraction des rayons X permettra de déterminer précisément la texture et les micro-contraintes présentes dans les couches minces de pérovskites afin de mettre en lumière leur impact sur la stabilité de la phase 3D noire.

---

## Références

- [1] « World population by region », *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/grapher/historical-and-projected-population-by-region> (consulté le août 27, 2021).
- [2] « bp-stats-review-2019-full-report.pdf ». Consulté le: avr. 14, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>
- [3] « When will fossil fuels run out? - Ecotricity ». <https://www.ecotricity.co.uk/our-green-energy/energy-independence/the-end-of-fossil-fuels> (consulté le avr. 14, 2020).
- [4] « World — The World Factbook - Central Intelligence Agency ». <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/xx.html> (consulté le avr. 14, 2020).
- [5] « Statista - The Statistics Portal », *Statista*. <https://www.statista.com/> (consulté le avr. 14, 2020).
- [6] M. M. Rahman *et al.*, « Prospective Methodologies in Hybrid Renewable Energy Systems for Energy Prediction Using Artificial Neural Networks », *Sustainability*, vol. 13, n° 4, Art. n° 4, janv. 2021, doi: 10.3390/su13042393.
- [7] R. Perez et M. Perez, « A fundamental look at energy reserves for the planet », vol. 50, janv. 2009.

---

# Chapitre 1

–

Les pérovskites halogénées pour le  
photovoltaïque.

Contexte et littérature

---



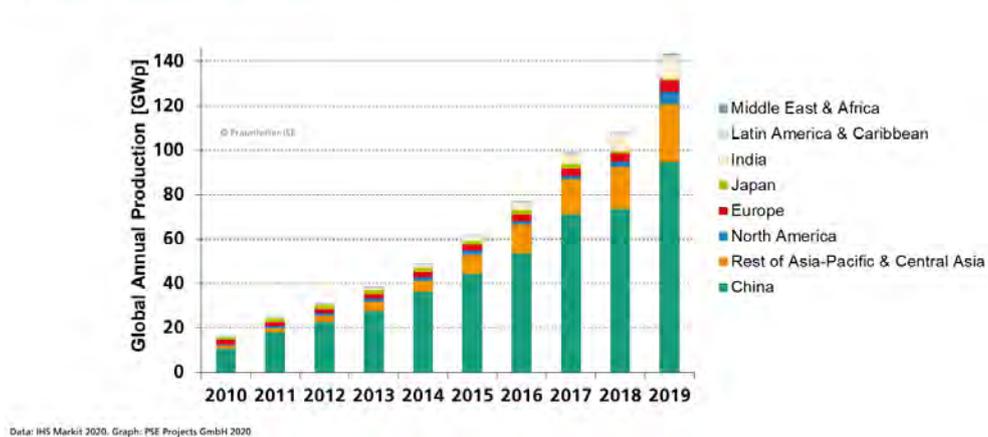
1) Technologies photovoltaïques et industrialisation.....	20
a) Dispositifs photovoltaïques passés, présents et futurs.....	20
b) Rentabilité industrielle.....	23
2) Les pérovskites halogénées : une révolution photovoltaïque .....	25
a) Des colorants organométalliques aux pérovskites .....	25
b) Fabrication de couches minces pour dispositifs PV.....	27
c) Architectures des cellules.....	27
3) Propriétés particulières des pérovskites halogénées.....	29
a) Des structures oxydes aux halogénures .....	29
b) Flexibilité chimique.....	31
c) Les pérovskites halogénées inorganiques .....	34
d) Propriétés électroniques et structures de bande des pérovskites halogénées .....	36
4) Verrous technologiques .....	44
a) Encapsulation de dispositifs.....	44
b) Stabilisation structurale des pérovskites .....	46
1 - Substitutions cationique et anionique .....	46
2 - Changement de la dimension - Insertion d'espaceurs .....	49
3 - Phase « 2D » toute inorganique - Le cas particulier de $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ .....	52
4 - Contraintes dans les couches minces .....	54
Objectifs des travaux de thèse.....	60
Références .....	61

## 1) Technologies photovoltaïques et industrialisation

### a) Dispositifs photovoltaïques passés, présents et futurs

La production photovoltaïque mondiale repose principalement sur la technologie du silicium. Cette technologie est développée depuis les années 1970 et permet de très bons rendements de conversion, de l'ordre de 20%. Etant donné le faible coût de la matière première et le grand volume de production, le coût d'un panneau de silicium est aujourd'hui très faible, malgré des procédés de fabrication longs pour obtenir des éléments cristallins, et nécessitant de hautes températures.

#### PV Module Production by Region Global Annual Production



#### About 133\* GWp PV module production in 2019

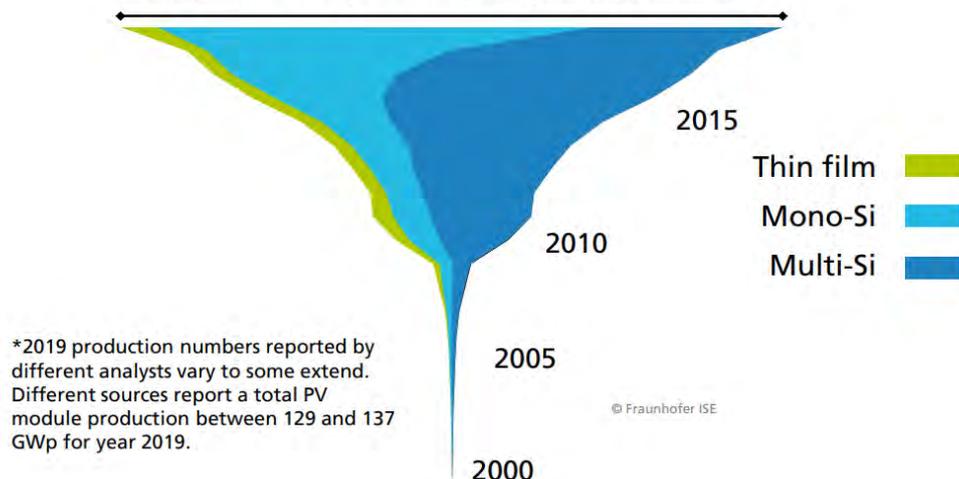


Figure 1 Production de panneaux solaires par pays (en haut) et parts commerciales des technologies à base de silicium (en bas) [1].

Les technologies basées sur le silicium ont évolué au fil des années, comme le montre la Figure 1. À l'origine, la technologie développée utilisait principalement la morphologie monocristalline. Ces cellules (dite mono-Si) étaient élaborées à partir d'un bloc unique cristallin très pur, obtenu par la méthode de Czochralski [2]. Bien que la morphologie monocristalline permette d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïque de l'ordre de 20%, le procédé est plus cher que pour le polycristallin (poly-Si) car celui-ci peut être fabriqué par des techniques plus simples comme la solidification dirigée. Le poly-Si a ainsi été largement développé pour surpasser l'utilisation du monocristallin entre les années 2000 et 2010 [1]. Ce produit moins pur mais bon marché permet d'obtenir des rendements situés entre 10 et 15% avec une durée de vie supérieure à 20 ans. Aujourd'hui et depuis la fin des années 2010, le coût du silicium monocristallin a beaucoup baissé et sa part de marché a largement dépassé le polycristallin. Cela peut s'expliquer par l'importance d'un meilleur rendement dans la rentabilité d'un système PV. La seconde génération de cellules PV met en exergue l'apparition des couches minces (voir Figure 2). Il existe plusieurs matériaux en plus du silicium amorphe, comme les CIGS (Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium), le tellure de cadmium ou le CZTS (Sulfure de Cuivre/Zinc/Etain). Ces technologies présentent l'avantage de diminuer la quantité de matériau, passant d'une couche de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  sur un *wafer* de silicium pour la 1<sup>ère</sup> génération à quelques  $\mu\text{m}$  pour la 2<sup>ème</sup> génération sur les couches minces, notamment en raison de leur gap électronique direct. Elles sont également moins sensibles aux conditions de fonctionnement comme la température, l'ombrage partiel ou les réflexions des rayons. Cependant, leurs prix plus élevés et leurs rendements relativement faibles comparés au silicium, ont entravé leur commercialisation. En 2020, plus de 90% des panneaux photovoltaïques installés utiliseraient le silicium (65% monocristallin, 30% polycristallin). Les technologies CIGS et CdTe (~5% à elles deux), plus chères et moins rentables, complètent le panel. En 2019, près de 70% de ces panneaux étaient fabriqués par la Chine et environ 85% en Asie [1].

Plus récemment, la troisième génération constituée principalement de composés organiques est apparue comme une bonne candidate pour remplacer nos panneaux actuels. Elle est notamment composée, des cellules solaires à colorant (ou DSSC pour Dye-Sensitized Solar Cells) développées par Grätzel dans les années 90 et qui atteignent aujourd'hui 13% de rendement, où des cellules basées sur l'utilisation de polymères/molécules organiques semi-conducteurs et qui atteignent un rendement de 18,2%. Enfin, les cellules solaires à pérovskites, basées initialement sur l'architecture des DSSC et maintenant généralement en architectures planaires, atteignent aujourd'hui le rendement singulier de 25,5% en mono-jonction, et 29,8% en tandem [3].

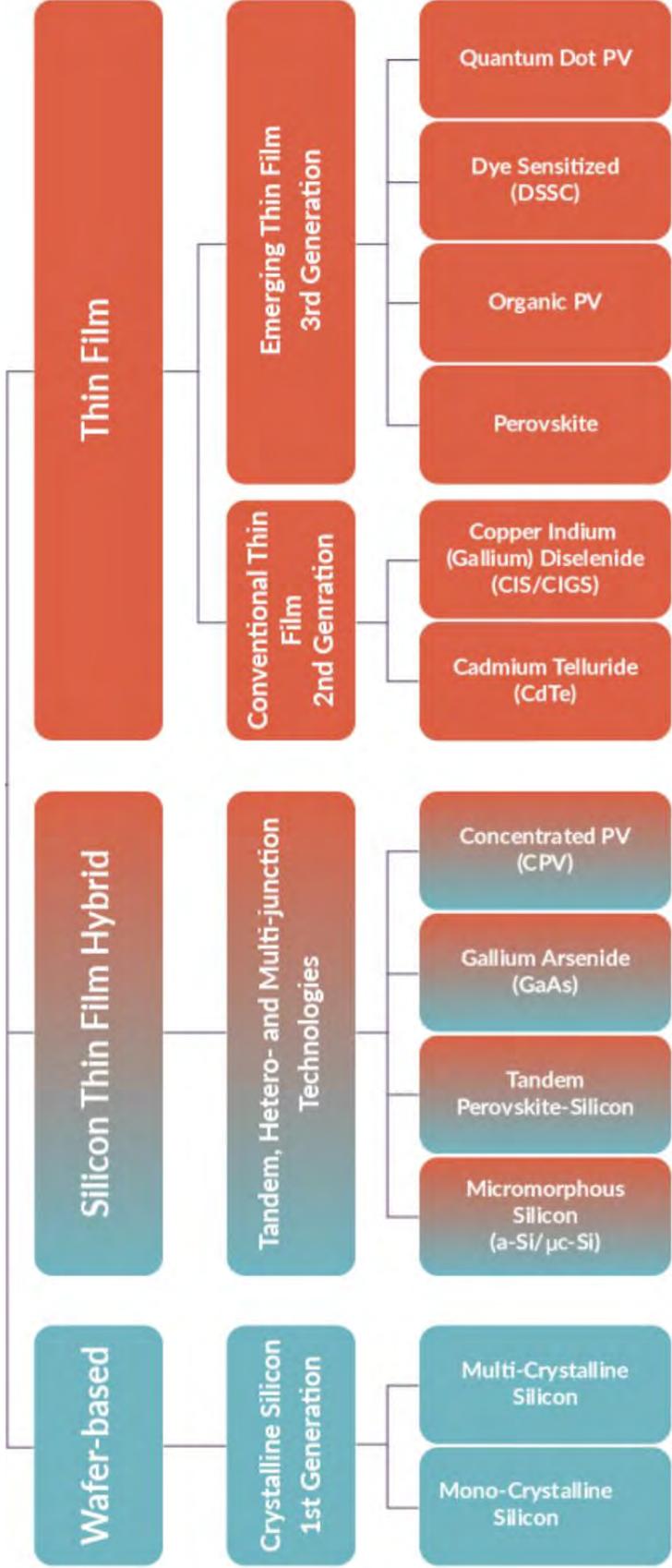


Figure 2 Schéma illustrant les 3 générations de technologies photovoltaïques apparues dans l'ordre chronologique (du bas vers le haut) [4].

Les matériaux de 3<sup>e</sup> génération possèdent des coefficients d'absorption très élevés permettant d'utiliser des couches minces de quelques centaines de nanomètres. Des entreprises comme Solaronix (Suisse), Héliatek (Allemagne) ou Armor (France) commercialisent déjà des cellules photovoltaïques organiques. La fabrication de tels dispositifs est réalisable par impression jet d'encre sur substrats rigides ou en « roll-to-roll » sur substrats souples et très légers, le tout à faible température et dans des conditions douces ne nécessitant pas de procédé de dépôt physique plus contraignant. Les modules actuellement commercialisés par la société Armor et fabriqués par des procédés « roll-to-roll », délivreraient une puissance de l'ordre de 40 Wc/m<sup>2</sup>, soit un rendement encore près de 5 fois inférieur à celui des modules de silicium [5]. La grande flexibilité chimique des cellules photovoltaïques organiques permet également de sélectionner le coloris et de moduler la transparence des dispositifs pour mieux les intégrer aux espaces urbains. De plus, cette technologie pourrait fonctionner sous faible éclairage et serait ainsi même utilisable en intérieur. Cette nouvelle génération vise ainsi à bousculer notre vision du photovoltaïque et à la rendre encore plus attractive.

### b) Rentabilité industrielle

La rentabilité est un critère prépondérant au développement d'une technologie. Elle peut être estimée en déterminant le coût actualisé en énergie (ou LCOE pour Levelized Cost of Energy). Ce paramètre correspond au prix de l'énergie produite sur la durée de vie d'un équipement en \$/kWh. L'étude de Song a montré qu'en tenant compte des coûts de fabrication pour des panneaux à base de pérovskite stable une trentaine d'années, le dispositif serait quasiment aussi rentable que le silicium [6]. Le LCOE ainsi estimé pour les cellules solaires à pérovskite avec un rendement de 16% est de 0,4\$/kWh (voir Figure 3). Ce coût pourrait même être réduit de près de 50% pour une efficacité proche de 30%. Pour le silicium, le LCOE se situe actuellement entre 0,15 et 0,25 \$/kWh après des dizaines d'années de développement [7]. Ces chiffres sont donc à replacer dans leur contexte, puisque le prix d'une technologie est inversement proportionnel à la capacité de production totale. C'est-à-dire que plus une technologie est répandue, plus son prix diminue car le volume de production augmente. Le LCOE du PV en général est en baisse constante depuis les années 2000 et deviendrait aussi intéressant financièrement que les énergies fossiles comme l'énergie nucléaire, le charbon et même le gaz qui a la valeur la plus faible (voir Figure 3 en bas).

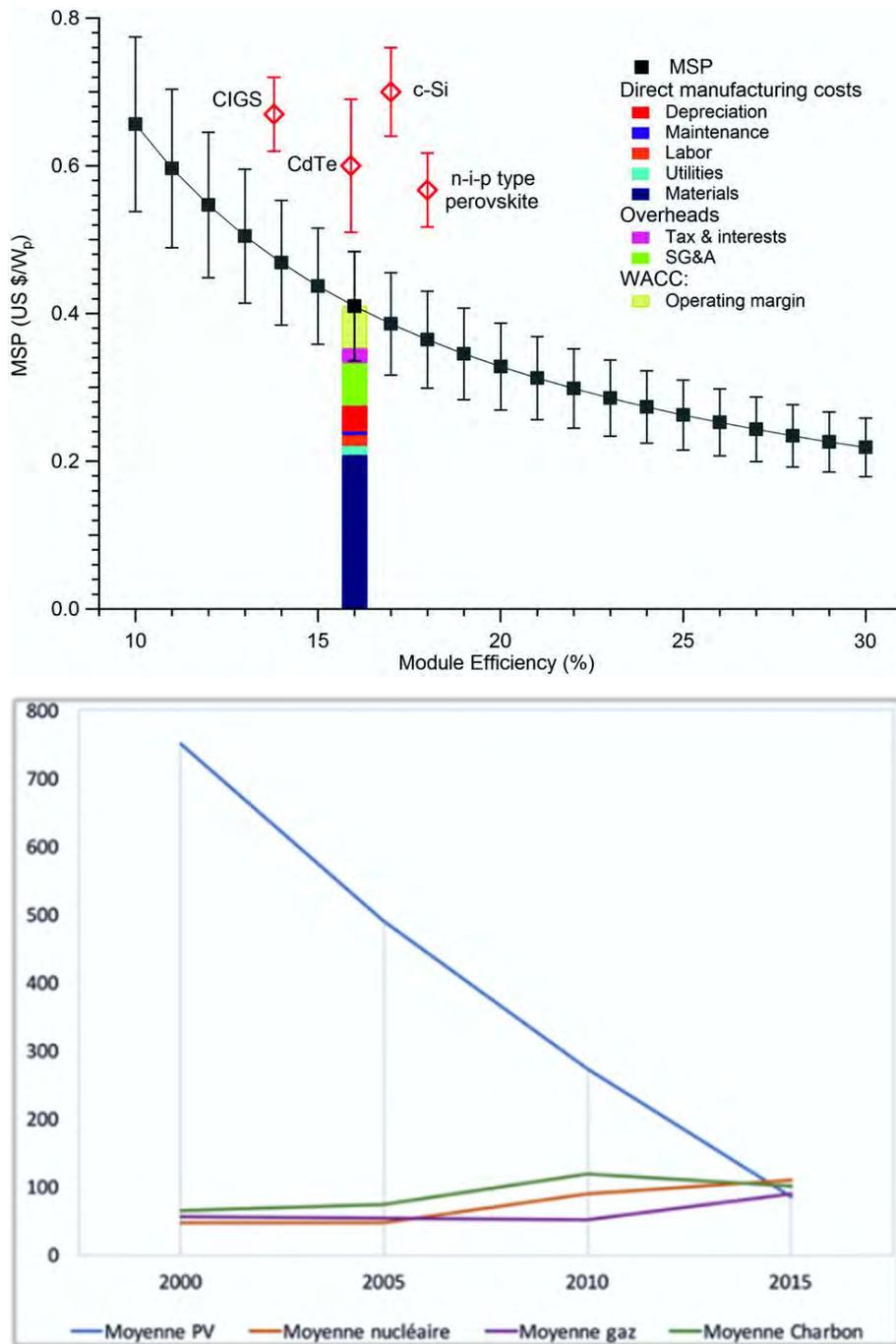


Figure 3 Evolution du LCOE en fonction du rendement de conversion (en haut) et comparaison des LCOE du PV, nucléaire, gaz et du charbon en \$/MWh (en bas, données de l'institut Fraunhofer) [6], [8].

## 2) Les pérovskites halogénées : une révolution photovoltaïque

### a) Des colorants organométalliques aux pérovskites

Michael Grätzel fût le précurseur des cellules solaires à pérovskites, en développant en 1990 les premières cellules solaires à colorant avec une efficacité de 7%, très prometteuse pour une innovation aussi disruptive [9]. La cellule à colorant initiale était alors composée d'un substrat de  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$  (dioxyde d'étain dopé au fluor, ou FTO pour Fluorine-Tin Oxide) sur lequel était appliqué une couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeuse d'environ  $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette couche de  $\text{TiO}_2$  était ensuite imbibée d'un complexe organométallique de ruthénium. Dans ce système, le complexe organique jouait le rôle d'absorbeur de lumière et était recouvert d'un électrolyte liquide iodé. Celui-ci participait à la conduction des charges en réalisant une réaction Red/Ox pour évacuer les trous générés lors de l'absorption de photons. Le  $\text{TiO}_2$  agissait lui en tant que transporteur d'électrons photogénérés par la couche absorbante. Un schéma de cette cellule à colorant et d'un dispositif à pérovskite sont représentés sur la Figure 4.

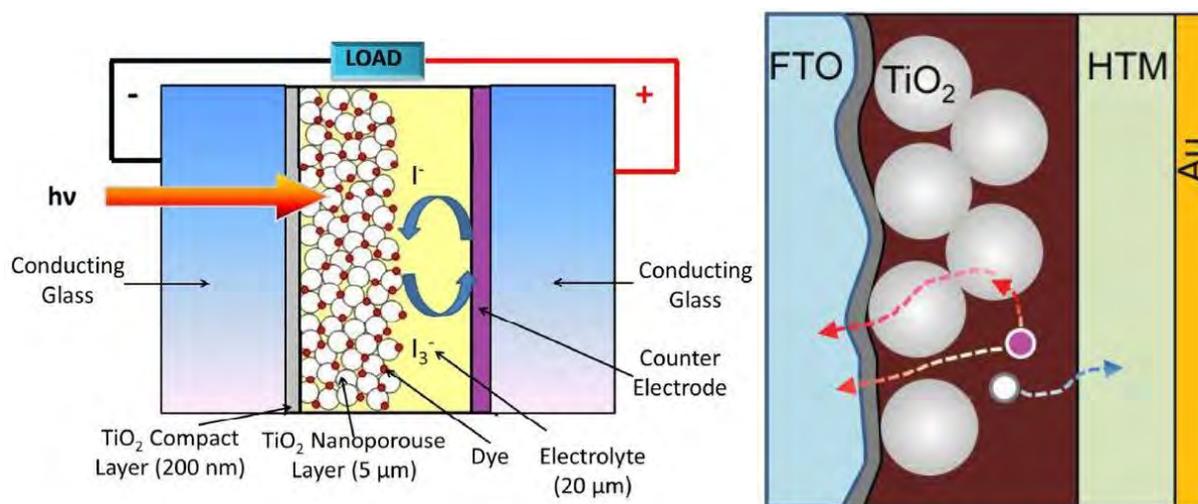


Figure 4 Cellule solaire à colorant (à gauche) [10] et cellule solaire à pérovskite (à droite) [11].

Ces cellules à électrolytes liquides présentaient cependant une faible stabilité, due à l'utilisation d'une molécule organique dégradable, mais aussi à l'électrolyte liquide entraînant la solubilisation de la couche organique et la dégradation de la cellule. En 2008, Kojima et coll. s'intéressèrent au remplacement du colorant organique par une structure pérovskite hybride :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [12]. Ce remplacement permit ainsi d'obtenir un rendement de l'ordre de 4%, inférieur aux premiers résultats de Grätzel sur cellules à colorant, malgré un gap électronique plus intéressant avec une longueur d'onde d'absorption de 800 nm pour l'étude de Kojima contre 750 nm pour celle de Grätzel. De plus, les premières cellules à pérovskite étaient peu stables

puisque l'électrolyte liquide était capable de dissoudre les cristaux de pérovskites. Les cellules de Grätzel pouvaient être stables quelques mois tandis que les cellules à pérovskites ne l'étaient que quelques jours. Néanmoins, ce problème de stabilité fût partiellement résolu en 2012 avec le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte solide (ou matériau transporteur de trous), la molécule « Spiro-OMeTAD » [13]. Cette molécule a permis d'atteindre un rendement de 10% dans l'étude de Kim [14]. En 10 ans, des optimisations technologiques sur les procédés de dépôt (une ou deux étapes), les architectures de cellules (planaires ou mésoporeuses) ou encore sur la modulation du gap optique (substitution partielle de l'iode par le brome ou du méthylammonium par un mélange de formamidinium et césium), ont permis aux pérovskites d'atteindre un rendement de plus de 25%. L'évolution chronologique des rendements des cellules à colorant et à pérovskite sont présentés Figure 5.

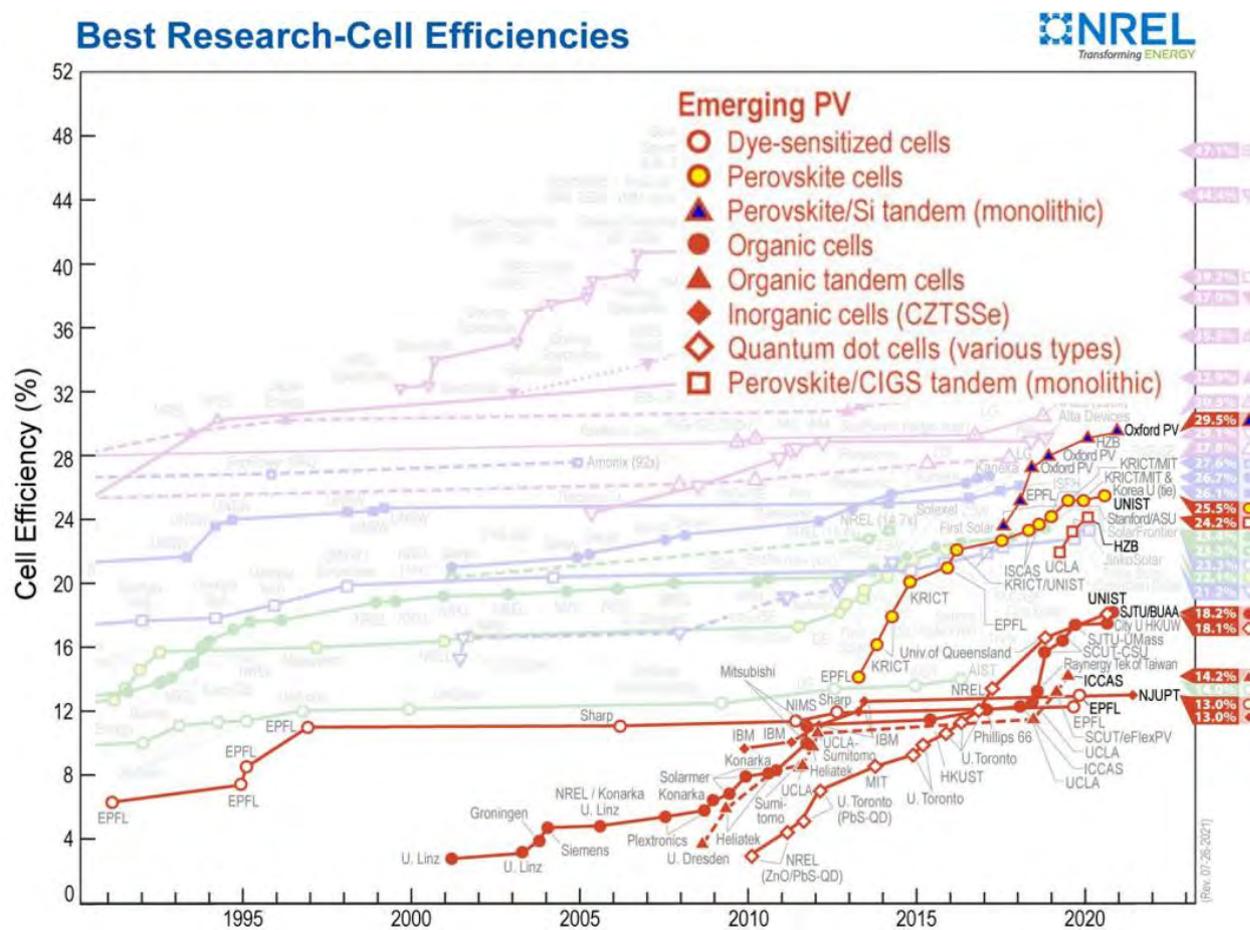
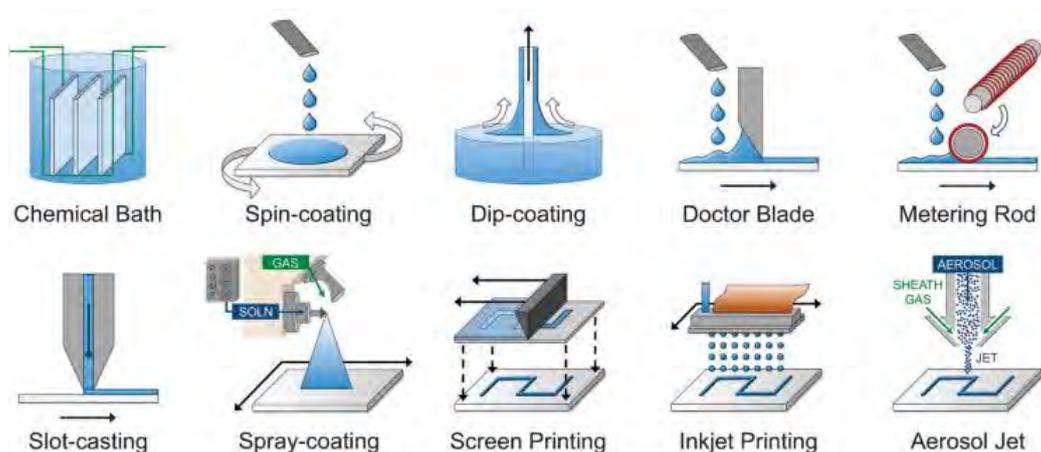


Figure 5 Graphique de l'efficacité photovoltaïque des technologies « émergentes » [3].

La technologie tandem Si/Pérovskite y est également représentée avec un record mesuré à 29,5% en 2021. Ces étonnants progrès issus des propriétés originales des pérovskites les ont hissés sur le devant de la scène des technologies photovoltaïques.

## b) Fabrication de couches minces pour dispositifs PV

La Figure 6, représente les techniques applicables pour la fabrication de couches minces de conducteurs transparents. Ces procédés se révèlent également applicables pour le dépôt de pérovskites.



Les cellules à pérovskite combinent ainsi des performances proches du silicium et la flexibilité des moyens de production des technologies organiques. Elles peuvent être fabriquées par voie liquide en utilisant des techniques comme le *spin-coating* à l'échelle du laboratoire, ou à plus grande échelle par enduction à matrice de fente, couchage à lame ou encore par procédé de rouleau-à-rouleau. Les températures nécessaires pour bien cristalliser les différentes couches déposées sont de l'ordre de 100-300°C, températures très inférieures à celles nécessaires pour purifier le silicium (~1000°C). Le procédé rouleau-à-rouleau habituellement utilisé pour l'impression de journaux, pourrait permettre de fabriquer en grande quantité des cellules solaires souples. Ces procédés, déjà bien connus des industriels, pourraient donc permettre un transfert rapide de la recherche à l'industrie.

## c) Architectures des cellules

Différentes architectures ont été développées chronologiquement pour les cellules solaires à pérovskites. Celles-ci sont résumées sur la Figure 7. L'architecture bicouche consiste en une amélioration de l'architecture des cellules solaires à colorant, en déposant une couche absorbante recouvrant complètement le MTE tout en optimisant le contact entre la pérovskite et le MTT avec une meilleure séparation des porteurs de charge. Il est également possible de

réaliser des architectures planaires, sur lesquelles on retire simplement la couche mésoporeuse du MTE.

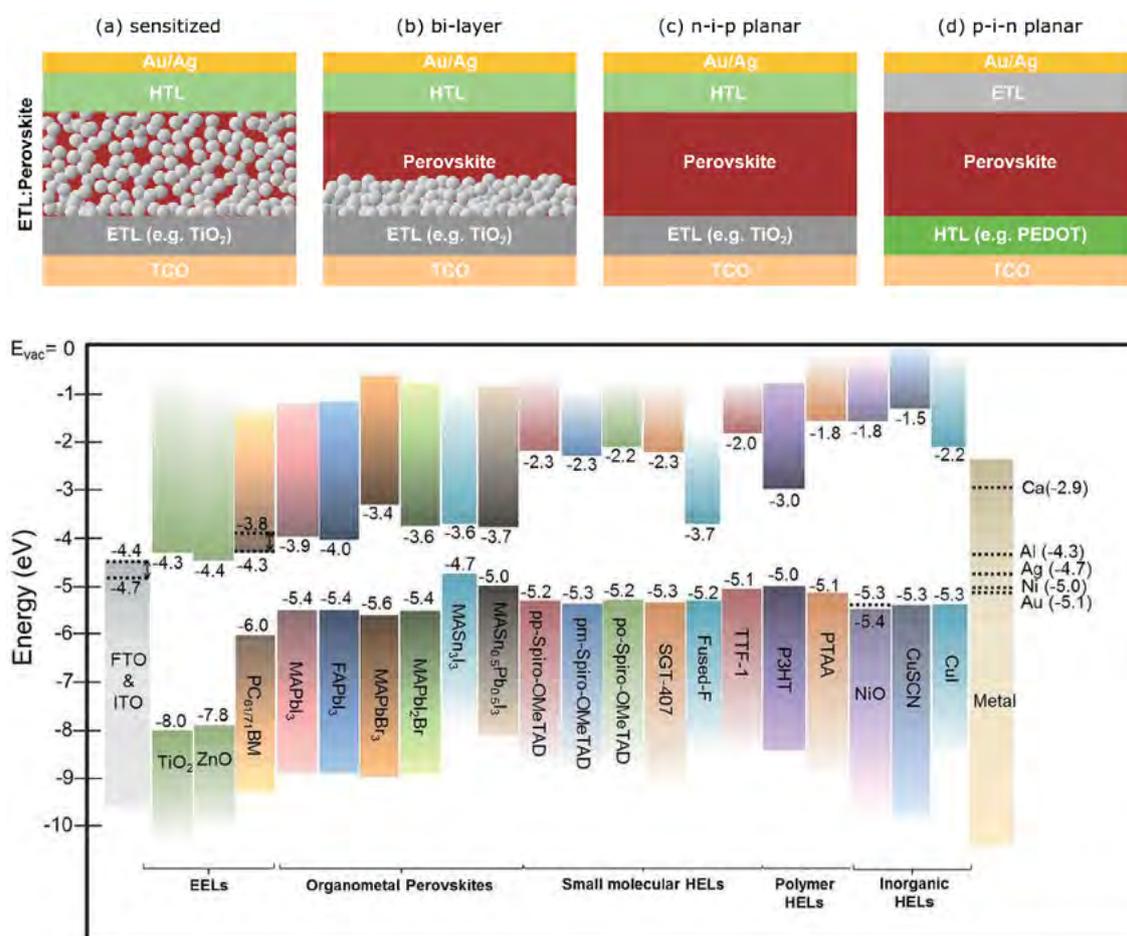


Figure 7 Différentes architectures des cellules solaires à pérovskite (en haut) et composés utilisés en tant que couches n, i et p (en bas) [16].

La composition des couches est également modulable en jouant sur l'alignement des bandes électroniques des matériaux en changeant de disposition de n-i-p (type n conducteur d'électrons, intrinsèque, et type p conducteur de trous) ou architecture inverse de type p-i-n. Cela permet l'utilisation de nouveaux matériaux tels que les polymères organiques comme le PEDOT:PSS, le P<sub>3</sub>HT ou encore le PC<sub>70</sub>BM, mais aussi d'autres semi-conducteurs inorganiques avec des niveaux de bandes adaptés comme le NiO<sub>x</sub>, CuSCN ou CuI [16]. La flexibilité au niveau du choix des matériaux pour fabriquer les cellules à pérovskite est ainsi très riche. Dans littérature se trouve aussi bien des architectures n-i-p FTO/TiO<sub>2</sub>/Pérovskite/Spiro/Au que des dispositifs p-i-n ITO/PTAA/Pérovskite/C60-BCP/Cu [17]. Le choix des matériaux et de l'architecture utilisés peut être étudié en fonction du niveau de bande des pérovskites, offrant elles aussi une multitude de compositions possibles.

### 3) Propriétés particulières des pérovskites halogénées

#### a) Des structures oxydes aux halogénures

La structure « pérovskite » a été mise au jour par Gustav Rose en 1839 et nommée d'après son contemporain Lev Perovski, un minéralogiste russe qui aurait découvert ce minéral lors d'une expédition scientifique dans les montagnes de l'Oural [18]. Rose fût parmi les précurseurs, accompagné par Berzelius, Dana puis Stunz, à s'intéresser aux relations existantes entre structure cristalline et propriétés physiques des matériaux, et à en établir une première classification. La pérovskite fût ainsi décrite en premier lieu comme un composé mixte d'oxydes de calcium et de titane :  $\text{CaTiO}_3$ . C'était alors un minéral opaque que l'on associait à un métamorphisme de contact. Ce n'est qu'en 1957, avec le travail de Kay et Bailey, que la structure de  $\text{CaTiO}_3$  a été percée au grand jour, dévoilant une structure cristallisant dans le système orthorhombique avec les paramètres de mailles  $a = 5,367 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,644 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,444 \text{ \AA}$ , et le groupe d'espace  $Pcmn$  [19]. Aujourd'hui, il est admis que la pérovskite peut être décrite par le système cubique, quadratique ou orthorhombique de formule générale  $\text{ABX}_3$ , où la valence des cations  $A$  et  $B$  peut varier suivant celle de l'anion  $X$ . La pérovskite est centrée sur un cation  $A$  volumineux qui agit comme la clé de voûte de la structure. La maille cristalline possède en ses coins des octaèdres centrés sur le cation  $B$ , et qui sont connectés entre eux par leurs sommets dans toutes les directions de l'espace (voir Figure 8).

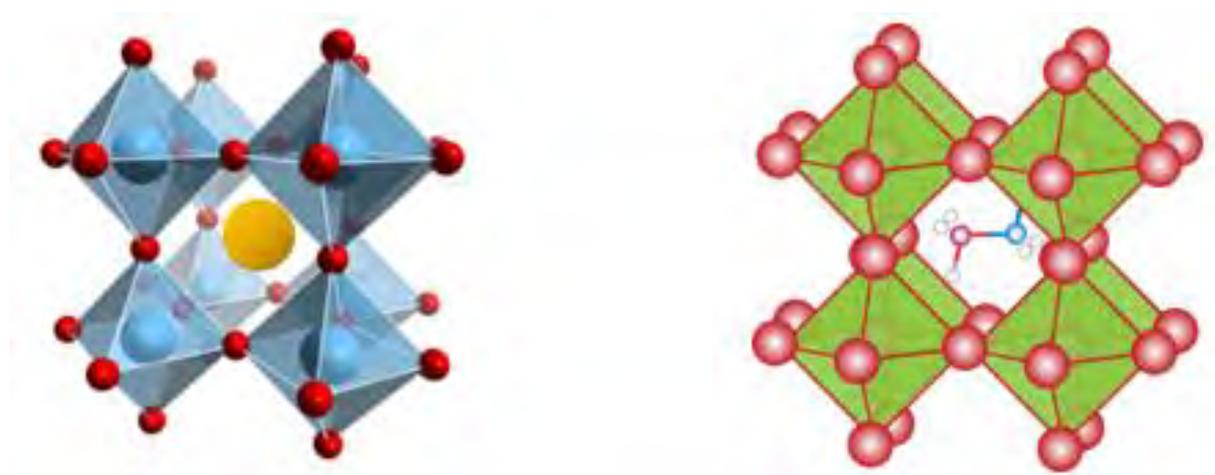


Figure 8 Structure pérovskite inorganique (à gauche) et hybride (à droite) [20], [21].

Les structures contenant des octaèdres qui ne sont pas reliés entre eux par leurs sommets sont donc considérées non-pérovskites ou dérivés. Cette structure particulière peut lui conférer des

propriétés de conduction électronique originales comme la ferroélectricité ou la supraconductivité. La structure dérivée des pérovskites déficientes en oxygène  $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  fût une des premières supraconductrices à haute température (Prix Nobel de Physique en 1987 [22]). Un facteur de tolérance « t » est défini pour cette structure, aussi appelé facteur de Goldschmidt. Ce paramètre est attribué à la structure pérovskite  $\text{ABX}_3$ , et fût proposé pour la première fois par Victor Moritz Goldschmidt en 1926 [23]. Il traduit l'écart par rapport à une structure cubique idéale où les atomes seraient en contact ( $t=1$ ).

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

L'expérience a montré que lorsqu'on s'éloignait de cette valeur idéale, le système cristallin pouvait fortement évoluer. De manière empirique, une structure cubique est obtenue pour un facteur t compris entre 0,9 et 1, et une structure orthorhombique pour des valeurs comprises entre 0,7 et 0,9. Il est observé que pour des valeurs supérieures à 1 ou inférieures à 0,7, les structures obtenues ne sont plus pérovskites mais sont caractérisées par d'autres structures types comme l'ilménite pour  $\text{MnTiO}_3$  ou une structure hexagonale pour  $\delta\text{-FAPbI}_3$ . Les pérovskites ont longtemps été étudiées sous forme d'oxydes (comme  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ...). Par la suite, le remplacement de l'oxygène par d'autres éléments comme les halogènes (Cl, Br, I) a démontré la grande flexibilité chimique des pérovskites. Dans la nature, ce matériau n'est connu que sous une forme inorganique, mais il peut être rendu hybride en substituant le cation A par une espèce organique. En 1978, le cristallographe allemand Dieter Weber fut le premier à introduire une molécule organique au sein de la structure en substituant le cation A par une molécule organique de méthylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  [24]. Cette substitution structurale posa les bases de la famille des pérovskites hybrides, mélangeant une partie organique avec une partie inorganique au sein de son réseau cristallin. Cette structure hybride est à l'origine des premiers résultats obtenus avec une cellule solaire à pérovskite. Cependant, les composés organiques présents dans les phases hybrides, comme le méthylammonium (MAI) ou le formamidinium (FAI), sont très hygroscopiques, et forment des composés volatiles lors de leurs dégradations. Généralement, ils nécessitent d'être manipulés sous atmosphère inerte et sont plus enclins à se volatiliser lors du traitement thermique des couches minces. Ce phénomène conduit ainsi à reformer les précurseurs, sous forme solide pour  $\text{PbI}_2$ , ou sous formes gazeuses tels que  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , HI ou  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{NH}_3$  suivant les conditions de dégradation [25]. Pour éviter ce phénomène, le remplacement partiel ou total par des espèces inorganiques telles que le rubidium ou le césium, est largement étudié [26], [27].

## b) Flexibilité chimique

La grande flexibilité chimique est un avantage majeur des pérovskites halogénées. Il est possible de modifier partiellement ou totalement la composition chimique de la structure sans la dénaturer. De plus, les propriétés d'absorption et de conduction des charges électroniques sont bien supérieures à ses homologues oxydes. Elles sont généralement basées sur l'utilisation du plomb avec la formule  $APbX_3$  où  $A$  est un cation métallique monovalent organique ou inorganique comme  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $CH_3NH_3^+$  ( $MA^+$ ),  $CH(NH_2)(NH_2)^+$  ( $FA^+$ ) et  $X$  un anion halogéné monovalent tel que  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ . L'introduction d'espèces organiques présente un double avantage. Elle permet d'améliorer la polarisation du réseau (molécules dipolaires) et donc de mieux séparer les porteurs de charges [28]. De plus, elle permet de mieux stabiliser la structure cubique des pérovskites, car ces molécules organiques sont plus volumineuses que les cations inorganiques. Ce phénomène peut se traduire par l'augmentation de la valeur du facteur de tolérance  $t$ . C'est le cas pour  $CsPbI_3$  en remplaçant le césium (180 pm de rayon ionique) par le méthylammonium (200 pm) ou le formamidinium (220 pm) comme le montre la Figure 9 [29]. Un effet inverse peut toutefois aussi être observé lorsque le cation  $A$  possède une taille trop grande. C'est le cas pour la phase noire  $FAPbI_3$  qui possède un facteur de tolérance supérieur à 1 qui entraîne également une transition vers une phase jaune hexagonale inactive pour le photovoltaïque [30].

La phase  $CsPbI_3$  possède le facteur de tolérance le plus faible, ce qui explique en partie son instabilité. En 2016, Nagabhushana a observé que l'enthalpie de formation augmente graduellement du chlore au brome et à l'iode [31]. Cette observation explique l'instabilité thermodynamique (ou le caractère métastable) et la forte influence de l'énergie de liaison  $Pb-X$  sur la structure. En jouant sur la composition chimique, il est notamment possible de contrôler les propriétés d'absorption optique de la pérovskite et de moduler la largeur du gap entre la bande de valence et la bande de conduction. Les pérovskites étant des semi-conducteurs à gap optique direct, des applications intéressantes en tant que dispositifs photovoltaïques, diode électroluminescentes ou photodétecteurs en découlent. Comme observé sur la Figure 10, il est également possible de moduler la composition du cation  $B$  au centre des octaèdres et de l'anion  $X$ .

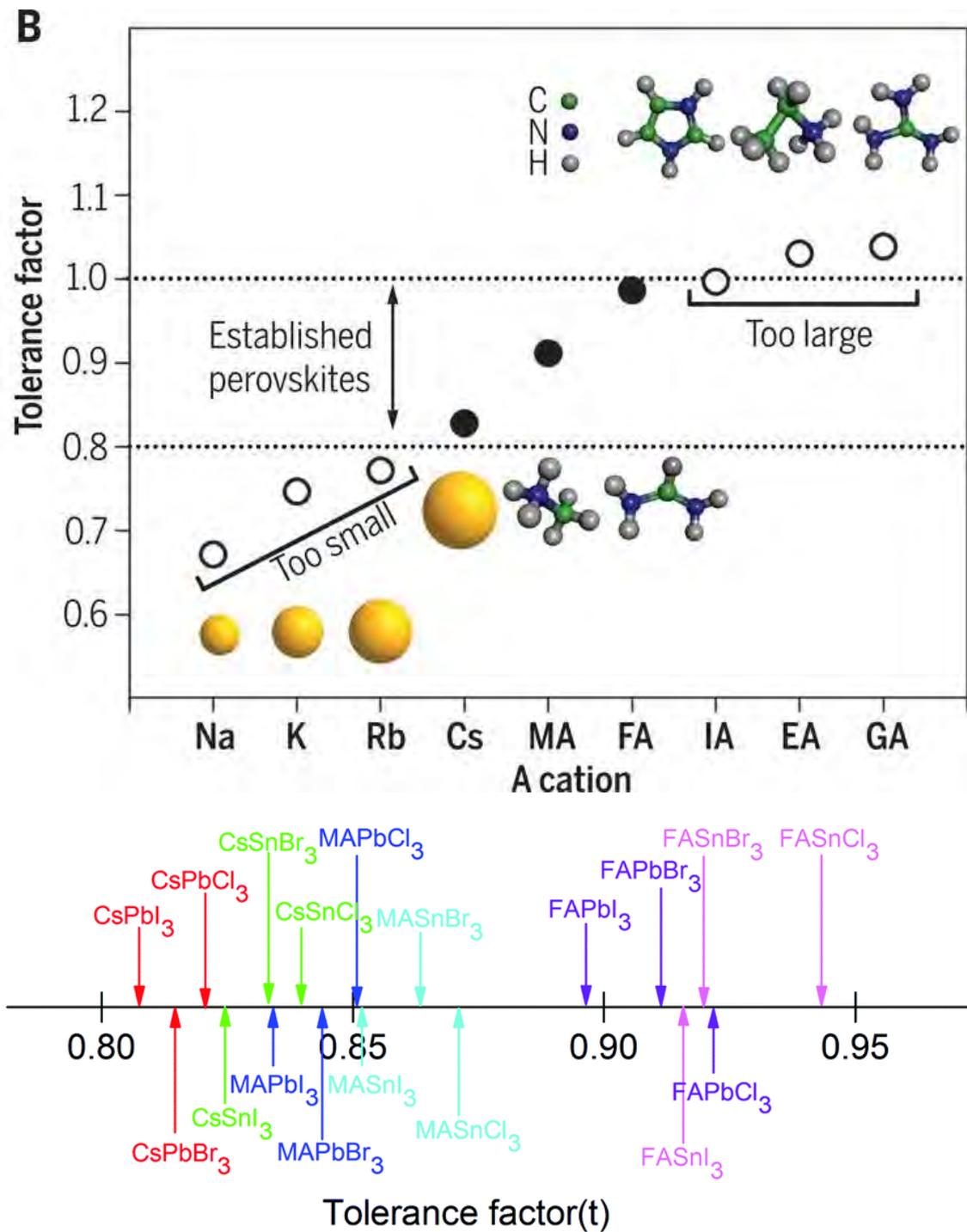


Figure 9 Evolution du facteur de tolérance en fonction de la taille du cation A dans  $APbI_3$  (haut) et de la taille des cations A, B et X dans la structure  $ABX_3$  de la pérovskite (bas, valeur absolues différentes de la figure du haut, présentées pour comparaison suivant la composition de la phase) [29], [32].

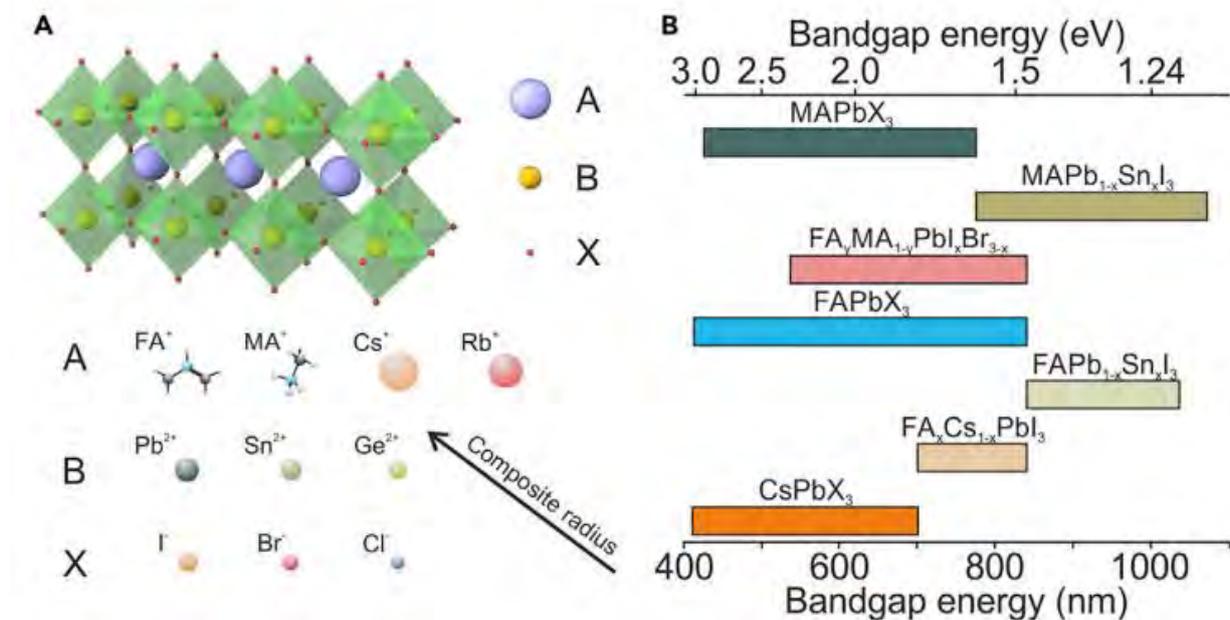


Figure 10 Evolution des rayons ioniques et du gap optique en fonction de la composition chimique des pérovskites [33].

Le remplacement du plomb par un élément de la même colonne du tableau périodique comme l'étain permet de réduire la taille du cation B, d'augmenter la valeur du facteur de tolérance, et d'obtenir une phase pérovskite avec un gap optique plus faible. Ce phénomène est très intéressant puisqu'il est ainsi possible de moduler le gap optique pour respecter la limite de Shockley-Queisser (idéal à 1,32 eV) en travaillant par exemple avec la phase noire de CsSnI<sub>3</sub> possédant un gap de 1,34 eV [34]. Les premiers tests réalisés sur cette phase montrent des résultats intéressants pour la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ . En revanche, la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  étant proportionnelle au gap optique, cette valeur est plus faible pour les pérovskites contenant de l'étain [35]. De plus, les premiers résultats ont montré qu'il était difficile de stabiliser le degré d'oxydation (II) de l'étain et du germanium, ces éléments ayant tendance à évoluer naturellement vers un degré d'oxydation (IV) dans les conditions ambiantes. Ce changement de degré d'oxydation génère des niveaux pièges dans la bande interdite du semi-conducteur et altère fortement les propriétés des dispositifs [36]. Aujourd'hui, des pérovskites halogénées hybrides de formule (Rb,Cs,FA,MA)PbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> font partie des phases donnant les meilleurs rendements, exploitant la stabilité des phases inorganiques et les extraordinaires propriétés d'absorption et de conduction des phases hybrides [26], [27].

L'instabilité des pérovskites provient en partie de la présence des molécules organiques qui sont hygroscopiques et forment des composés volatiles lors de leur dégradation. La température semble également avoir un fort impact sur la stabilité de ces composés et fait toujours l'objet de nombreuses études. Ce verrou technologique est à lever afin de pouvoir industrialiser la

production de panneaux photovoltaïques à base de pérovskites. Des tests standards déjà établis sont nécessaires pour prouver la résistance des cellules dans des conditions ardues (85°C en conditions humides) [37]. Il est connu que les pérovskites halogénées inorganiques ont une meilleure stabilité (ne se dégradent pas) en température que les composés hybrides puisque les molécules organiques se décomposent à partir de 200°C tandis que les composés inorganiques sont stables jusqu'à plus de 300°C.

### c) Les pérovskites halogénées inorganiques

Les phases inorganiques présentent un bon compromis en termes d'efficacité et de stabilité. La famille des pérovskites  $\text{CsPbX}_3$  offre une variabilité de gap optique intéressante, ajustable entre 400 et 700 nm sur tout le spectre visible, comme le montre la Figure 11.

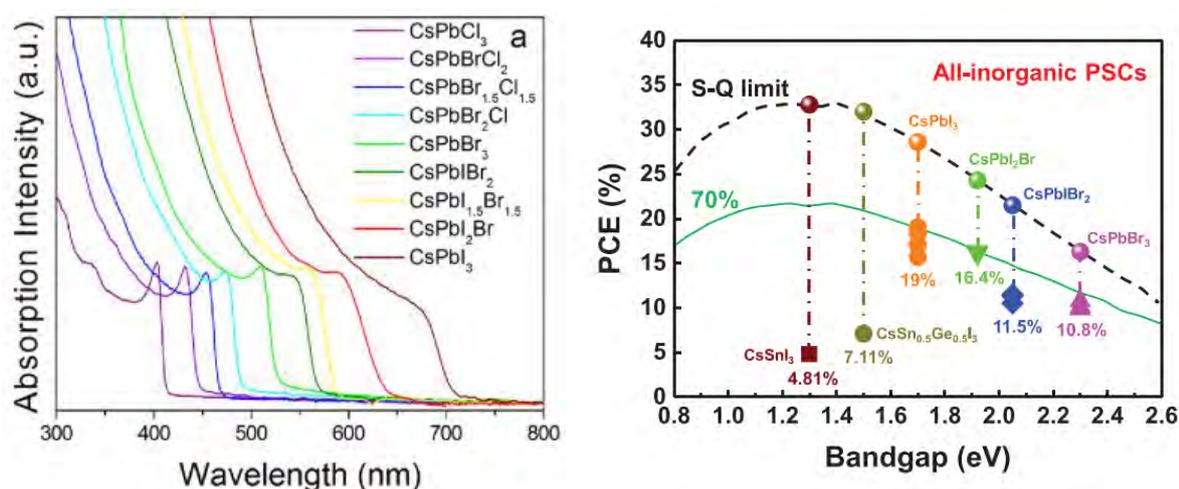


Figure 11 Modulation du gap optique de la famille  $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (à gauche) et rendements atteints et théoriques maximaux de phases pérovskites toutes inorganiques (à droite) [38], [39].

Cette modulabilité rend la famille  $\text{CsPbX}_3$  intéressante pour des applications de photoluminescence. Sur cette même figure, la limite de Shockley-Queisser indique qu'un gap optique de 1,3 eV est optimal et permettrait d'atteindre une valeur théorique de 33% de rendement de conversion photovoltaïque (S-Q Limit sur la Figure 11 à droite). Le gap optique le plus intéressant pour les phases « toutes inorganiques » au plomb est pour  $\text{CsPbI}_3$  avec 1,7 eV. Cette valeur est plus élevée que pour les pérovskites hydrides type MAPI (1,6 eV) et FAPI (1,5eV) et implique une efficacité maximale théorique plus faible, bien qu'encore très intéressante relativement aux technologies actuelles. Les meilleurs rendements obtenus sur cette phase sont de l'ordre de 18% [40]–[42]. Le remplacement du plomb par l'étain se révèle très intéressant non seulement du point de vue de la réduction de la toxicité, mais également dans l'amélioration du

gap optique vers des valeurs optimales pour atteindre la limite de Shockley-Queisser. Cependant, les problèmes relatifs à la stabilité de l'étain (II) et les faibles performances de la phase CsSnI<sub>3</sub> ont jusqu'ici été limitant dans l'optimisation de cette composition.

Parmi les pérovskites inorganiques, la phase CsPbI<sub>3</sub> est actuellement très étudiée pour ses propriétés photovoltaïques. Ce composé est très instable et possède plusieurs structures cristallines ayant des propriétés optoélectroniques totalement différentes. La phase CsPbI<sub>3</sub> a une structure orthorhombique à température ambiante et cubique en chauffant à 315°C. En revenant à température ambiante, la phase transite par une structure quadratique puis par deux différentes phases orthorhombiques comme schématisées sur la Figure 12.

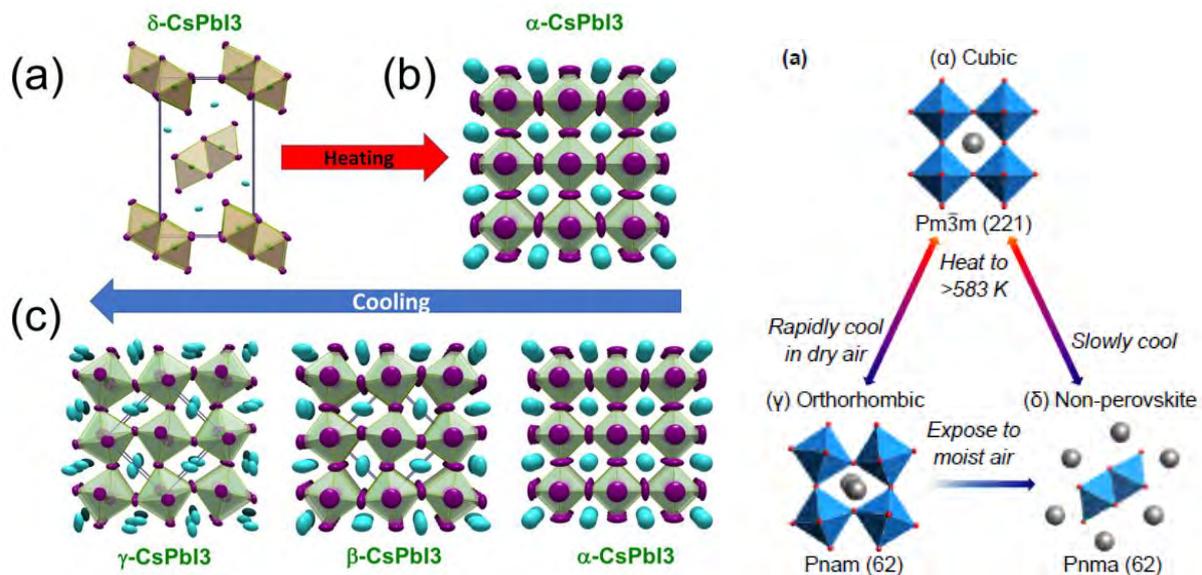


Figure 12 Evolution de la structure cristalline de CsPbI<sub>3</sub>, en fonction de la température, d'après Marronnier et coll. (à gauche) et évolution de la structure et de l'énergie de formation en fonction de la température, d'après Sutton et al (à droite) [43], [44].

Cette propriété originale a été précisément décrite par Marronnier qui a affiné une transformation de phase de l'orthorhombique delta jaune de gap optique 2,7 eV (inactive pour le PV) vers la phase cubique alpha noire de gap de 1,7 eV en chauffant à 315°C, puis un passage progressif par deux phases différentes lors du refroidissement jusqu'à température ambiante. Les phases quadratique (bêta) et orthorhombique (gamma) sont observées, apparaissant également noires avec un gap optique proche de 1,7 eV. La phase orthorhombique jaune (delta, non-pérovskite) est observée après un certain temps lors du retour à température ambiante. La phase cubique montre ainsi une métastabilité au refroidissement qui est gouvernée au niveau structural, par la rotation progressive des octaédres. Cette rotation ainsi que la réduction des paramètres de maille lors du refroidissement entraînent l'apparition de la phase non-pérovskite delta. Celle-ci correspond à une séparation des octaédres qui se connectent par leurs arêtes,

passant ainsi d'une structure « 3D » (octaèdres connectés par leurs sommets dans toutes les directions de l'espace) à une structure « 1D » (octaèdres en ligne, connectés par leurs arêtes selon une seule dimension). Cette transition structurale entraîne une variation de la liaison Pb-I, du recouvrement orbitalaire de ces deux espèces et donc des propriétés d'absorption de lumière. En revanche, ce phénomène est réversible : en chauffant des films de CsPbI<sub>3</sub> au-dessus de 310°C, la phase noire est à nouveau obtenue.

Tout l'enjeu des pérovskites inorganiques réside donc dans la stabilisation de la phase noire qui possède un gap optique intéressant pour une application photovoltaïque. Un certain nombre de travaux portant sur la stabilisation de la phase noire par ajout d'additifs a conclu que la phase obtenue à température ambiante était la phase alpha. Des études récentes par diffraction des rayons X, avec les travaux de Marronnier et coll. puis de Sutton et coll. ou de Tenailleau et coll. ont montré que la technique de fabrication avait une grande influence sur la cristallinité observée par diffraction des rayons X [43]-[45]. En effet, suivant la température de traitement des couches minces fabriquées, la texture des films et l'orientation préférentielle ne sont pas les mêmes. C'est la raison pour laquelle la phase alpha noire (cubique) a souvent été confondue avec la phase gamma noire (orthorhombique). Ces phases possèdent des pics de diffractions semblables pouvant se superposer de manière peu évidente à différencier en cas d'orientation préférentielle sur des films minces. De plus, il semblerait que les gaps optiques des phases alpha, bêta et gamma soient proches.

### d) Propriétés électroniques et structures de bande des pérovskites halogénées

Afin de mieux comprendre les propriétés photovoltaïques des pérovskites, il est intéressant de comparer les valeurs de certaines propriétés essentielles au bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Ces différents paramètres structuraux, électroniques et optiques sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Propriétés physiques de différents semi-conducteurs utilisés pour leurs effets photovoltaïques.

Paramètre physique	Silicium	MAPbI <sub>3</sub>	CsPbI <sub>3</sub>
Gap optique (Type – valeur)	Indirect – 1,17 eV [46]	Direct – 1,55 eV	Direct – 1,72 eV
Taille de grains (nm)	Poly : 100-500 [47] Mono : >> 1 mm	Poly : 100-1000 Mono : >> 1 mm	Poly : 100-1000 Mono : >> 1 mm
Rigidité du réseau / Conductivité ionique	Réseau inorganique rigide E=195GPa [48]	Réseau mou E~10GPa avec un module proche de CsPbI <sub>3</sub> [49] [50]	Réseau mou et phonons basses fréquences qui entraînent une grande tolérance aux défauts, induisent de faibles recombinaisons e <sup>-</sup> /h <sup>+</sup> et prolongent leur durée de vie [49]
Mobilité des porteurs (cm <sup>2</sup> /V.s)	Mono : μ <sub>e</sub> 1500 μ <sub>h</sub> 500 [51] [52]	Poly : 1-30 [51][53] Mono : 20-100 [51]	20-40 [53], [54]
Longueur de diffusion (μm)	Mono : e <sup>-</sup> 1000 – h <sup>+</sup> 600 [51]	Poly : 0,1 - 1 [55][51] Mono : 2-8 [51]	Poly : 0,1-1,5 [53], [56] Mono : 10 [54]
Temps de vie des porteurs (μs)	Poly : 500 μs [55] Mono : 1000 μs [51]	Poly : 0,01-2 [55][51] Mono : 0,5-1 [51]	Spin-coat. : 0,2-0,4 [56], [57] PVD : 10 [57]
Densité d'états pièges (cm <sup>-3</sup> )	Poly 10 <sup>13</sup> - 10 <sup>14</sup> [58] Mono 10 <sup>8</sup> – 10 <sup>15</sup> [51], [59]	Poly : 10 <sup>16</sup> -10 <sup>17</sup> [55][51] Mono : 10 <sup>9</sup> – 10 <sup>11</sup> [58][51]	10 <sup>15</sup> – 10 <sup>16</sup> [60], [61]
Coefficient d'absorption optique à 800 et 400 nm (cm <sup>-1</sup> )	Mono et Poly 10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup> [62]	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup> [62]	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup> [63]
Constante diélectrique effective	Poly : 8-12 [64] Mono : 11,9 [48]	10,0 [65] (ε' static=70 in [66])	10,0 [67][68]
Energie de liaison d'exciton (meV)	Mono et Poly 14,7 [46][69]	Poly : 16 [67] (E <sub>b</sub> =2 in [66])	15 [67][68]
Masse effective m <sub>o</sub>	0,15 – 0,20 [51]	0,10-0,15 [67][51]	0,11 [67][68]

La structure de bandes des pérovskites est principalement composée des interactions entre le cation métallique et l'anion d'halogène dans la cage  $[MX_6]^{4-}$ . Pour  $\text{MAPbI}_3$ , le haut de la bande de valence est constitué par l'hybridation des orbitales  $\text{Pb}(6s)/\text{I}(5p)$  pour former une liaison  $\sigma^*$  anti-liante à caractère orbitalaire « s » dominé par les états orbitaux  $\text{I}(5p)$ . Le bas de la bande de conduction est formé par l'interaction des orbitales  $\text{Pb}(6p)/\text{I}(5s)$  formant une liaison  $\sigma^*$  anti-liante et  $\text{Pb}(6p)/\text{I}(5p)$  formant une liaison  $\pi^*$  anti-liante, avec un caractère orbitalaire « p », dominé par les états orbitaux  $\text{Pb}(6p)$  (voir Figure 13) [70].

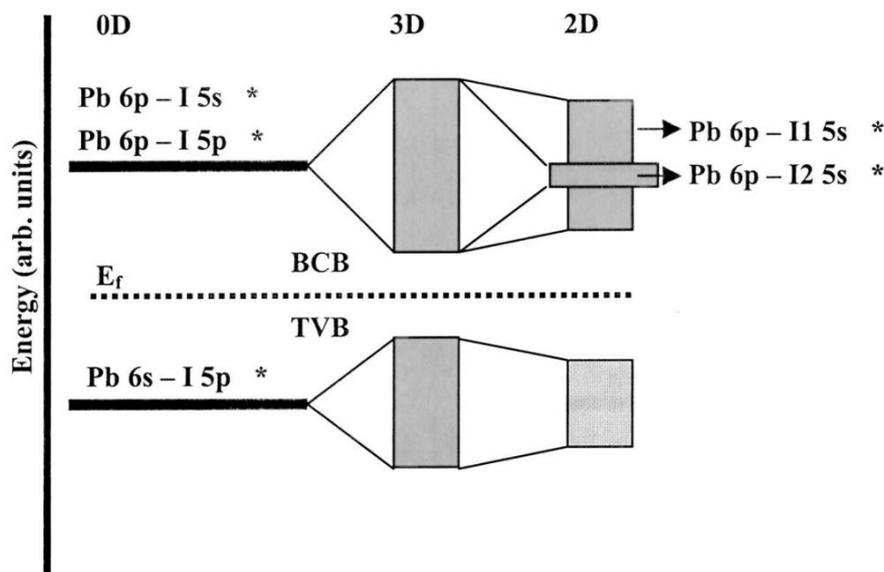


Figure 13 Structure de bande d'un cluster  $[\text{PbI}_6]^{4-}(0\text{D})$ , d'un cristal 3D de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et d'un cristal 2D de  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2\text{PbI}_4$  [71]

Les éléments métalliques comme le plomb ou l'étain ont une paire d'électrons  $ns^2$  dite « pendante ». Cependant pour les éléments halogénés comme l'iode ou le brome, ces états ne vont pas permettre d'échange d'électrons car ce sont plutôt les orbitales  $5p$  qui vont participer aux transitions. Ainsi, tandis que le haut de la bande de valence (BV) interagit principalement à travers les orbitales  $\text{I}(5p)$  quasi-remplies des éléments halogénés avec une faible contribution des orbitales  $s$  métalliques, le bas de la bande de conduction (BC) est principalement constitué des états inoccupés  $\text{Pb}(6p)$ . Les transitions s'effectueraient ainsi principalement des orbitales  $\text{I}(5p)$  de la BV aux orbitales  $\text{Pb}(6p)$  de la BC. La symétrie octaédrique des clusters  $[\text{PbI}_6]^{4-}$ , lorsqu'elle est couplée à une transition p-p majoritaire, permettrait d'établir un gap optique direct, qui maximiserait alors l'efficacité des transitions électroniques [72]. En comparaison, le silicium possède un gap indirect, induisant une interaction nécessaire avec un phonon en plus d'un photon pour effectuer une transition électronique, ce qui rend cette transition moins probable (voir Figure 14). Ainsi, les transitions p-p et le gap optique direct des pérovskites expliquent les très bons coefficients d'absorption optique de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$ , contre  $10^3$  à  $10^5$

pour le silicium. Cela explique également les faibles épaisseurs utilisées dans les CSP, typiquement de l'ordre de 300 nm pour la couche active, lorsque certains types de silicium nécessitent des épaisseurs environ 1000 fois supérieures ( $\sim 300 \mu\text{m}$ ). Toutefois, certaines technologies comme les hétérojonctions à base de silicium amorphe hydrogéné, permettent également d'utiliser des couches minces de l'ordre de 300 nm [73].

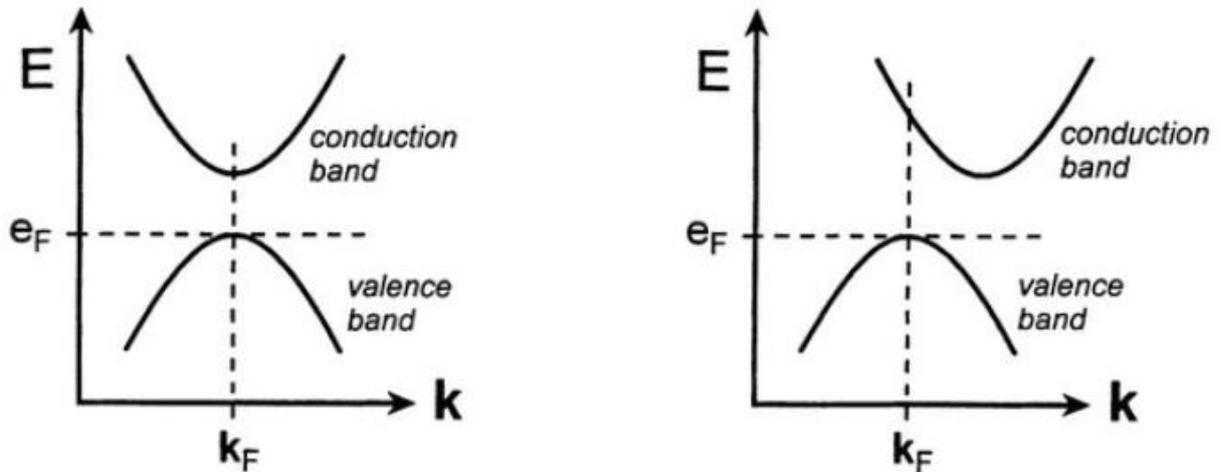


Figure 14 Schéma de la structure de bande d'un semi-conducteur direct comme les pérovskites (à gauche) et indirect comme le Silicium (à droite) [74].

De cette observation, il apparaît alors que le cation  $A$  organique de MAPI n'intervienne pas directement dans les propriétés de transition électroniques [75]. Celui-ci, qu'il soit organique ou inorganique, n'interviendrait ainsi qu'en tant que donneur d'électrons puisque son électronégativité est très faible relativement à celle des éléments  $B$  et  $X$ . Le cation  $A$  étant dipolaire dans les pérovskites hybrides, apporterait tout de même des propriétés de polarisation du réseau cristallin et éliminerait les niveaux pièges de la bande interdite du semi-conducteur, rendant le matériau plus tolérant aux défauts [76]. De plus comme discuté précédemment, la taille de ce cation a montré une forte influence sur le gap optique de la famille  $\text{APbX}_3$ . En passant de Cs à MA et FA dans  $\text{APbI}_3$ , celui-ci peut en effet être réduit de 1,7 à 1,6 et à 1,5 eV respectivement. Il a été observé que suivant la taille de ce cation, une contraction ou une expansion du réseau est induite, modifiant alors la longueur de la liaison Pb-I (ou  $B-X$ ). Cette liaison aurait donc une grande influence sur le gap optique [77]. De plus, ce cation  $A$  peut influencer la structure cristalline de la phase qui peut être cubique (comme FAPI à température ambiante), quadratique (MAPI à température ambiante) ou orthorhombique ( $\text{CsPbI}_3$  à température ambiante) [78], [79]. Un gain de symétrie est ainsi graduellement obtenu en augmentant la taille du cation  $A$ . De la même manière, les propriétés optiques sont modulables en remplaçant le cation  $B$  comme le plomb par l'étain ou le germanium. L'étain ayant une plus

forte électronégativité que le plomb, les états électroniques sont décalés vers des valeurs énergétiques plus faibles, ce qui abaisse la valeur de la bande de conduction, largement dominée par les états  $B(np)$  comme expliqué précédemment, et abaisse ainsi le gap-optique. La structure de bandes explique ainsi la grande flexibilité chimique des pérovskites.

L'apport du couplage spin-orbite (SOC) vaut également pour beaucoup dans la structure de bandes des pérovskites. Ce phénomène est généralement fort pour les éléments lourds (à fort nombre d'électrons  $Z$ ) et correspond à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie électroniques causée par l'interaction entre le spin des électrons et son mouvement dans le champ électrique autour d'un noyau atomique. Even et coll ont ainsi démontré la contribution colossale de ce phénomène dans la réduction du gap optique théorique des pérovskites halogénées, aussi bien sur des phases hybrides comme  $\text{MAPbI}_3$ , qu'inorganiques comme  $\text{CsPbI}_3$  [80]. En tenant compte du SOC, les valeurs calculées des gaps théoriques ont été abaissées de plus de 1 eV dans certains cas, ce qui s'explique par la création d'une forte division des premiers niveaux dégénérés de la bande de conduction, la bande de valence ne semblant pas ou très peu affectée par ce phénomène. L'association du SOC et d'une asymétrie du potentiel cristallin est décrite par l'effet Rashba. Ce phénomène évoqué depuis plusieurs années dans les pérovskites mais longtemps non démontré, permettrait d'expliquer une partie des propriétés inhabituelles des pérovskites, telles que la durée de vie des porteurs de charges, les longueurs de diffusion et les propriétés d'optique non-linéaires. L'effet Rashba aurait été récemment mis en évidence par différentes études et pourrait ainsi permettre une amélioration du contrôle des propriétés au niveau quantique pour la photonique, spintronique ou le photovoltaïque, bien que ces résultats soient encore controversés aujourd'hui [81], [82].

Les niveaux pièges sont généralement une grande source d'effets indésirables pour les semi-conducteurs. Ils empêchent les porteurs de charges d'être extraits après leur photo-génération, et donnent lieu à des recombinaisons radiatives ou non-radiatives qui abaissent fortement l'efficacité de conversion photo-électrique. Cependant, les observations faites sur les pérovskites halogénées montrent que ces niveaux pièges sont peu profonds et ont donc peu d'effets négatifs sur le fonctionnement des dispositifs. Ce phénomène proviendrait des orbitales atomiques anti-liantes de la bande de valence et des orbitales atomiques liantes de la bande de conduction qui élèvent leurs niveaux d'énergies par rapport à la normale. C'est une propriété qui contraste avec les semi-conducteurs traditionnels ayant habituellement des propriétés orbitales inversées. Les niveaux pièges ainsi générés par des lacunes, des sites interstitiels, des anti-sites ou des joints de grains, sont généralement dans la bande interdite, créant des niveaux pièges profonds [58].

Les types de défauts rencontrés par les porteurs de charges lors de leur diffusion ainsi que les niveaux électroniques qu'ils génèrent sont présentés sur la Figure 15.

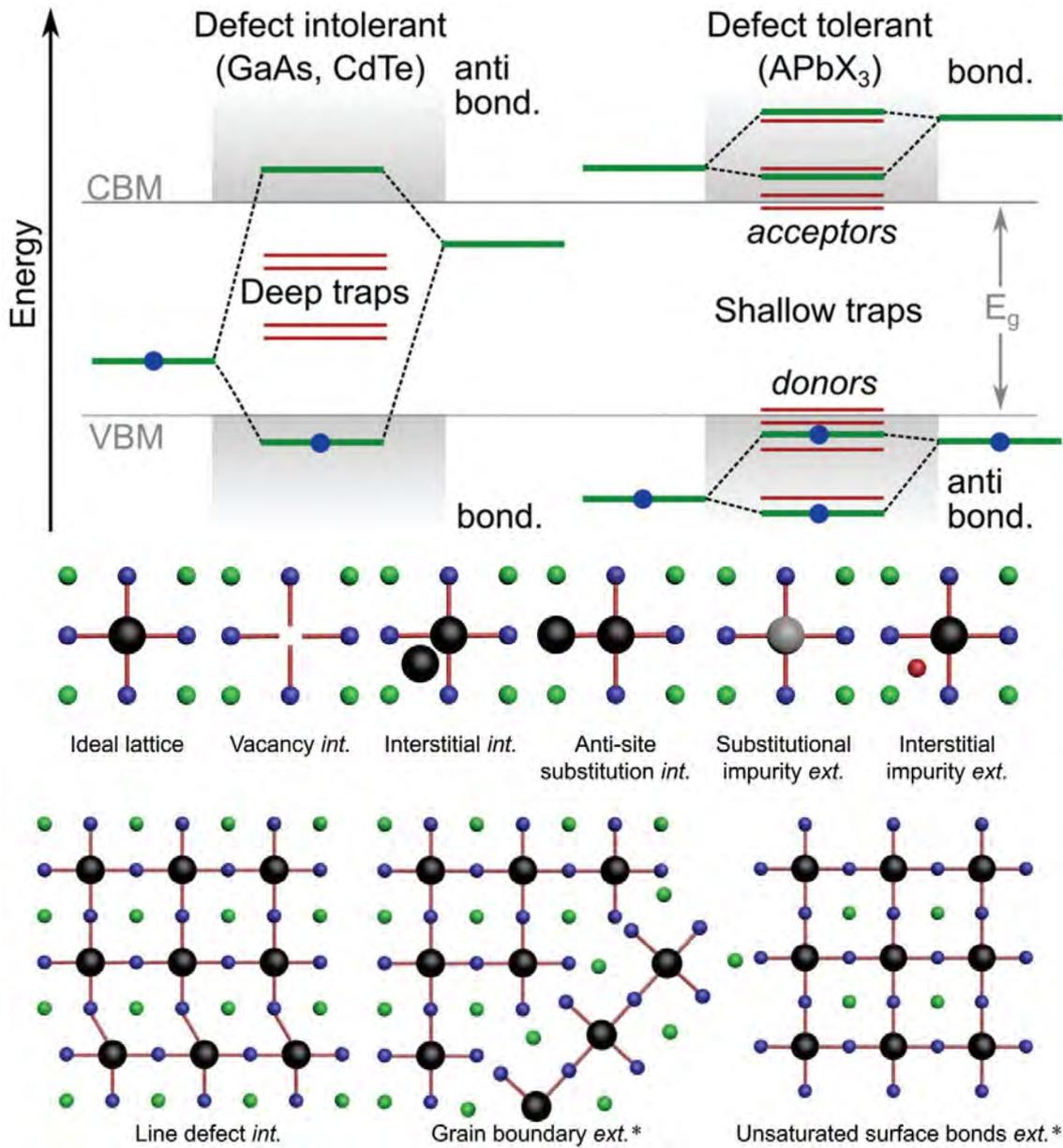


Figure 15 Niveaux électroniques générés par les défauts (en haut) et lacunes et autres effets structuraux intrinsèques et extrinsèques influençant le transport des porteurs de charge dans les pérovskites (en bas) [58].

Ce phénomène permet aux pérovskites de fonctionner avec des densités de niveaux pièges beaucoup plus élevées que le silicium, et cela de plusieurs ordres de grandeurs. À ceci s'ajoute la capacité des pérovskites à avoir un réseau cristallin dit « mou » décrit par Chu et coll., qui permettrait des fréquences de vibrations des phonons plus faibles et imposerait aux charges très localisées sur des défauts de ne pas interagir avec les porteurs libres [49]. La déformation aisée et le désordre provoqué par les nombreux défauts du réseau réduiraient ainsi les recombinaisons

électrons-trous en isolant électroniquement ces états de défauts. Ces effets sont mis en relation avec une autre propriété par Munson et coll., qui expliquent la localisation des porteurs dans des états électroniques dit de « polarons » comme montré sur la Figure 16. Les polarons créent ainsi des répulsions à travers leurs nuages électroniques et permettent de diminuer la photoluminescence en augmentant les durées de vie des porteurs de charges à température ambiante [83].

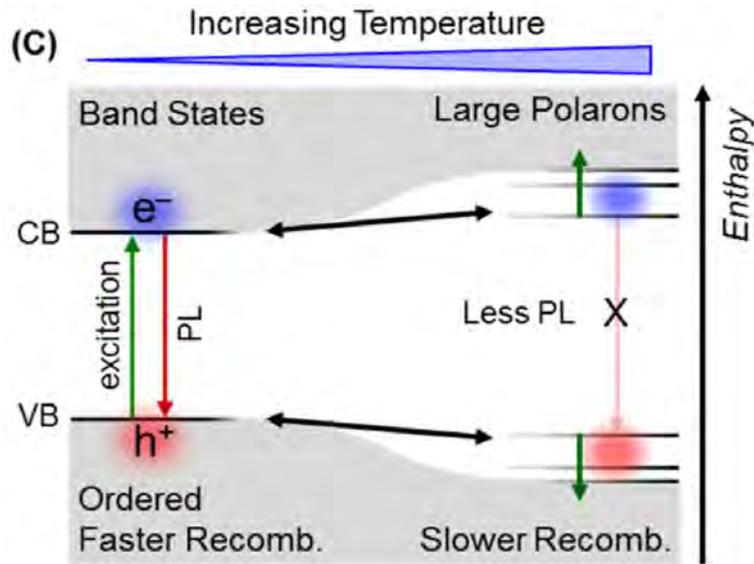


Figure 16 Effet des polarons sur les charges localisées sur les niveaux pièges/réduction des recombinaisons [83].

Les mobilités des porteurs de charges des pérovskites sont relativement faibles, de l'ordre de 1 à 40  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  avec un temps de vie de 0,1 à 1  $\mu\text{s}$  comparé à 500-1000  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  et 1000  $\mu\text{s}$  respectivement pour le silicium. Les longueurs de diffusion résultantes des pérovskites sont ainsi de l'ordre de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  contre près de 1000  $\mu\text{m}$  pour le silicium. Cela explique pourquoi les pérovskites doivent être utilisées sous forme de couches minces de l'ordre de quelques centaines de nanomètres lorsque le silicium permet l'utilisation de couches 1000 fois plus épaisses. L'utilisation de couches minces permet cependant un gain de matière considérable et la possibilité d'utiliser des substrats flexibles. Les coefficients diélectriques comparables, de l'ordre de 10 dans les pérovskites et de 8 à 12 pour le silicium, permettent une faible énergie excitonique de l'ordre de 15 meV dans les deux types de matériaux. Cela permet ainsi d'avoir une séparation des électrons et des trous à température ambiante. Les propriétés des excitons sont très différentes dans les phases dites « 2D » où les énergies de liaison sont beaucoup plus élevées, notamment à cause du confinement quantique imposé par la déconnexion des octaèdres dans une direction de l'espace [84].

Les pérovskites présentent également un caractère ambipolaire, signifiant qu'elles conduisent aussi bien les porteurs de charges positifs (trous) que négatifs (électrons) par opposition au silicium qui conduit mieux les électrons que les trous [85]. Ce phénomène peut s'expliquer par la liberté des électrons excités dans la bande de conduction du cristal de silicium, qui contraste avec la faible vitesse de déplacement des trous, laissés par le départ des électrons dans la bande de valence. Yang et coll. expliquent cette faible mobilité par une forte diffusion inter-bandes qui réduit le couplage spin-orbite et lie cet effet à une forte interaction avec les phonons réduisant la mobilité des trous [86]. Au contraire dans cette même étude, des matériaux à fort couplage spin-orbite comme le germanium montrent une diffusion inter-bandes négligeable, qui serait également probable dans les pérovskites où le SOC est également très prononcé.

L'aspect inhabituel des pérovskites réside dans le fait qu'elles présentent des rendements élevés malgré une teneur en défauts beaucoup plus importante que les cellules conventionnelles. Ce taux de défauts peut venir du matériau mais également du procédé de fabrication, généralement réalisé par voie chimique à partir d'une solution liquide. Ainsi, les propriétés originales des pérovskites halogénées sont régies au niveau électronique par des facteurs complexes qui permettent d'expliquer les propriétés des pérovskites par rapport à la référence qu'est le silicium. Ces propriétés se révèlent finalement comparables malgré de grandes disparités de fabrication et de comportement électronique. Il est important de noter qu'une partie importante des propriétés électroniques des pérovskites halogénées référencées dans le Tableau 1 varient finalement peu selon que l'on remplace le cation *A* par une espèce organique comme le méthylammonium ou par une espèce inorganique comme le césium. Cela confirme donc l'intérêt du développement de phases toutes inorganiques, qui peuvent potentiellement apporter une meilleure stabilité thermique.

Plusieurs techniques ont été développées dans la littérature afin de stabiliser la phase noire des pérovskites. Parmi elles : l'encapsulation, le dopage cationique et la modification de la dimension structurale montrent des résultats intéressants.

#### 4) Verrous technologiques

##### a) Encapsulation de dispositifs

Le plomb est un composé chimique classé CMR qui nécessite d'être bien encapsulé afin d'éviter tout contact avec l'environnement. Une récente étude a démontré que l'iodure de plomb pénètre plus rapidement dans les plantes que le plomb métallique. Les pérovskites peuvent représenter un risque pour l'environnement si elles sont mises en contact avec les sols ou les plantes lors d'aléas climatiques [87]. Les moyens d'encapsulation sont ainsi étudiés afin de rendre les dispositifs résistants même face à des conditions exceptionnellement violentes comme la grêle. Un dispositif a été récemment mis en œuvre par Li et coll., en apposant deux couches placées de part et d'autre de la cellule, composées respectivement d'une couche moléculaire absorbante de plomb et d'un polymère contenant des agents chélatants du plomb. Cette architecture a permis une rétention du plomb de 96% lorsqu'on infligeait des dommages conséquents à la cellule, et confirme ainsi l'importance et la possibilité d'une encapsulation [88]. Cette technique a une autre utilité : améliorer la durée de vie des dispositifs. Certains dispositifs ont déjà montré une très bonne stabilité comme dans l'étude de Grancini et coll. qui ont stabilisé un dispositif avec 11% de rendement durant 10000 heures (~417 jours) et sur une surface active de 50 cm<sup>2</sup> [89]. Actuellement, il est difficile de stabiliser une cellule pendant un temps équivalent avec un rendement de l'ordre de 20%. Les améliorations permettant d'atteindre un tel rendement génèrent d'autres problèmes de stabilité et de réactivité de la couche absorbante avec les autres couches du dispositif, lors du fonctionnement sous illumination [90]. De nouvelles techniques d'encapsulation doivent être développées pour permettre à ces dispositifs de fonctionner plusieurs dizaines d'années, tout en conservant l'efficacité déjà démontrée par les pérovskites.

Checharoen et coll. ont étudié 3 encapsulants différents : l'acétate de vinyl-éthylène (EVA), le polymère commercial Surlyn et les polyoléfines [91]. Leur étude a ainsi démontré que les polyoléfines étaient plus adaptées et permettaient de stabiliser plus longtemps les dispositifs. Ces propriétés encapsulantes sont attribuées à la faible conductivité électrique et au faible module élastique, qui permet à ce polymère d'être moins sujet à la dégradation due au potentiel appliqué et de mieux résister aux cyclages thermiques sans se délaminer.

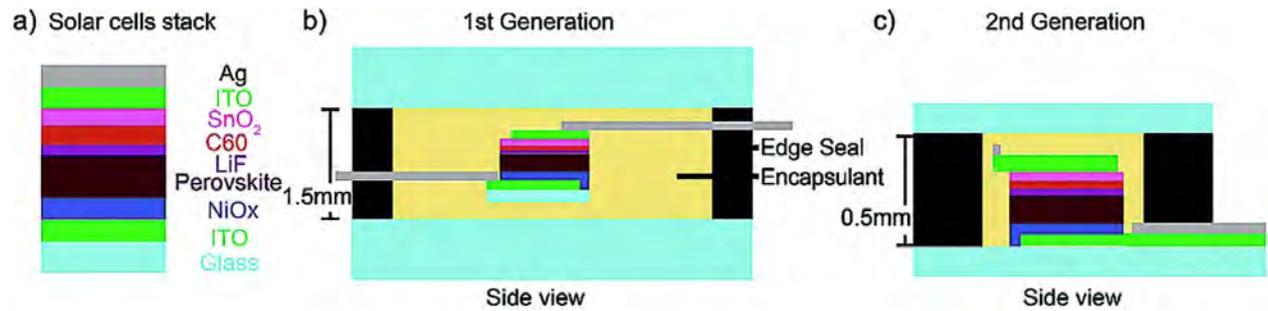


Figure 17 Différentes techniques d'encapsulation d'un dispositif pérovskite p-i-n [91].

Pour la première génération d'encapsulation (à gauche sur la Figure 17), le test de 1000 heures sous 85% d'humidité IEC 61646 a été passé avec succès, mais des traces visibles de dégradation attribuées à la réapparition de  $\text{PbI}_2$  étaient visibles à la fin du test. La seconde génération de dispositifs (à droite sur la Figure 17) est dotée d'une nouvelle architecture et d'un encapsulant avec une meilleure inertie aux cyclages thermiques et une meilleure résistance aux dégradations induites par les rayonnements UV. Ces dispositifs de seconde génération ont ainsi conservé 99% de leur efficacité initiale après 1000 heures de fonctionnement à 85°C et 85% d'humidité.

Kim et coll. ont prouvé l'importance de l'encapsulation des cellules à pérovskite en utilisant un polymère de la famille des p-xylylène : le Parylène-C [92]. Leurs travaux ont montré la stabilisation de la phase MAPI pendant 196 heures avec un rendement de près de 15%, tandis que le dispositif non-encapsulé de référence était sujet à une déstabilisation en moins de 24 heures sous des conditions identiques. Cette amélioration de la stabilité est attribuée à la faible perméabilité face à l'eau du Parylène-C, ainsi qu'à son caractère hydrophobe démontré par un angle de contact de goutte proche de 120°. Les travaux de Matteocci et coll. pointent l'importance de la procédure d'encapsulation [93]. En comparant différentes méthodes, leurs travaux ont montré que la technique consistant à utiliser la synergie du Kapton et de deux colles photo-réparables pour sceller une cellule était la méthode la plus efficace et permettait de stabiliser un dispositif pendant 1300 heures.

Les problèmes liés à la stabilité des dispositifs utilisant les pérovskites semblent ainsi pouvoir être résolus en isolant les dispositifs des conditions extérieures. Ce verrou empêchant encore les pérovskites d'inonder le marché de l'énergie photovoltaïque est sur le point de céder. Dans l'optique de créer des tests standardisés sur la stabilité des CSP, un consensus regroupant une cinquantaine de laboratoires du monde entier a récemment été rédigé [37]. Celui-ci propose toute une série de paramètres qu'il serait utile de considérer lors de l'étude du vieillissement d'une cellule, comprenant notamment la mesure des caractéristiques optoélectroniques, l'encapsulation, le vieillissement, ou encore la reproductibilité des résultats. Ce consensus

propose également des figures de mérite, paramètres clés à utiliser pour définir la stabilité d'un dispositif et qui permettraient de pouvoir comparer les études entre elles. Cette synchronisation de la communauté scientifique des pérovskites halogénées permettra d'accélérer la recherche puis l'industrialisation de cette technologie en fournissant des tests fiables adaptées aux problématiques rencontrées pour les pérovskites halogénées.

## b) Stabilisation structurale des pérovskites

D'autres solutions existent pour stabiliser les cellules, en apportant des modifications au matériau lui-même, le rendant moins sensible à l'humidité et au vieillissement. Parmi ces solutions, la substitution élémentaire et le changement de la dimension structurale constituent deux voies intéressantes qui seront approfondies dans ces travaux de thèse.

### 1 – Substitutions cationique et anionique

Le plomb fait l'objet de polémiques à cause de sa toxicité, c'est pourquoi les « substitutions » sont le plus souvent réalisées sur ce cation occupant le site *B*. De manière générale, ces agents de « substitution » sont ajoutés dans la solution de pérovskite en proportions stœchiométriques variables. Ils permettent de figer la phase noire lors de la cristallisation qui intervient après l'étape de *spin-coating*. Il est alors question de substitution dans certains cas, lorsque les atomes ont un rayon et une valence proches de l'élément substitué comme le rubidium pour le césium, ou le bismuth, germanium ou l'étain pour le plomb. Dans ces cas, l'élément ajouté peut occuper le site de l'élément substitué dans la maille cristalline. En revanche pour les éléments à faibles rayons ioniques tels que le calcium, l'euporium, le cobalt ou encore le cuivre, les éléments se positionnent généralement en insertion [27], [94]–[99]. D'après les exemples rapportés dans la littérature, une grande variété d'éléments différents sont utilisables, comme le montre la

Figure 18 rassemblant les dopants utilisés pour stabiliser CsPbI<sub>3</sub> (en orange) et CsPbI<sub>2</sub>Br (en vert).

Dans la même idée et comme vu précédemment, il est très facile de moduler le gap optique de CsPbI<sub>3</sub> en plaçant du brome à la place de l'iode. Cette technique permet partiellement de stabiliser la phase noire avec une stœchiométrie variable CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> (avec  $0 \leq x \leq 3$ ). Il est ainsi possible de faire varier le gap entre 1,7 et 2,3 eV, de 100% d'iode à 100% de brome, respectivement. Dans cette mesure, la phase CsPbI<sub>2</sub>Br est très étudiée et les dopages réalisés sont nombreux, permettant régulièrement d'améliorer la cristallinité ainsi que la morphologie du dépôt dans les

cellules solaires. Cette phase présente des propriétés photovoltaïques intéressantes (gap de 1,9 eV) et une meilleure stabilité thermodynamique (métastable) que CsPbI<sub>3</sub>.

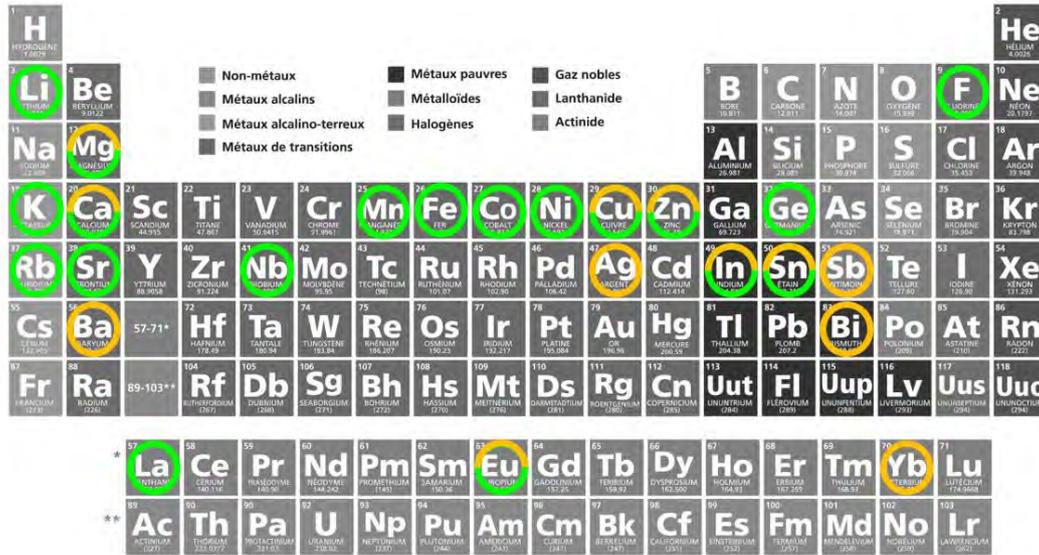


Figure 18 Aperçu non-exhaustif des éléments du tableau périodique déjà utilisés pour réaliser des substitutions sur les phases CsPbI<sub>3</sub> (orange) et CsPbI<sub>2</sub>Br (vert) d'après la littérature.

Habituellement, la phase noire évolue naturellement vers une phase jaune mais le dopage permet de modifier la stabilité thermodynamique, en jouant notamment sur la cristallinité, le taux de défauts et la taille des cristallites. Le dopage cationique peut ainsi avoir un effet stabilisateur en contraignant la phase CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> sous sa forme noire [100]–[105]. La substitution de 4% de plomb par le bismuth a permis à Hu et coll. de stabiliser la phase active de CsPbI<sub>3</sub> pendant 168 heures en conservant 68% des performances initiales de la cellule solaire pour une configuration toute inorganique (voir Figure 19) [95].

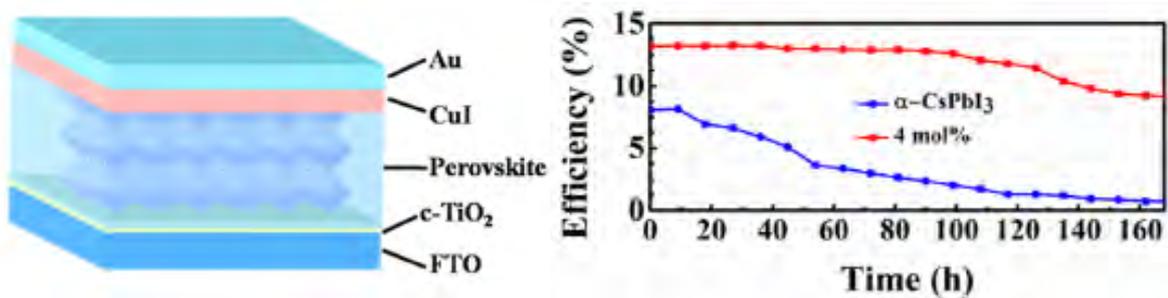


Figure 19 Effet de la substitution du plomb par 4% de bismuth sur les performances d'une cellule solaire de CsPbI<sub>3</sub> [95].

Dans l'étude de Hu et coll., le PCE est fortement amélioré et la stabilité est également très bonne par rapport au matériau référence. Dans ce cas précis, la substitution du plomb par un élément de taille plus faible (rayons ioniques : Pb<sup>2+</sup> = 120 pm et Bi<sup>3+</sup> = 103 pm) et d'un environnement chimique semblable permet d'augmenter le facteur de tolérance et de diminuer la taille de

grains, stabilisant ainsi la phase noire dans le temps. Dans d'autres travaux, l'insertion dans des sites interstitiels suffit à stabiliser la phase noire. Par exemple, l'insertion de 5% d'euporium dans  $\text{CsPbI}_3$  permet de stabiliser cette phase noire et d'obtenir 6% de rendement de conversion alors que la phase sans Eu n'est pas assez stable pour mesurer un effet photovoltaïque [106]. Bien que l'euporium soit beaucoup plus petit que le plomb ( $\text{Eu}^{2+}$  70 pm), il est ainsi possible d'utiliser cet élément en tant que dopant dans les sites interstitiels, et non pas en substitution sur le site *B* comme c'est le cas avec  $\text{Bi}^{3+}$ . L'étude de Liang et coll. sur la substitution partielle du plomb par l'indium a par ailleurs démontré qu'un rapport Pb/In de 85/15 dans la phase  $\text{CsPb}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_2\text{Br}$ , permet d'augmenter le rendement de conversion photovoltaïque de 7 à 12%. De plus, l'introduction d'indium dans la structure permettrait de diminuer considérablement le gap électronique de 1,89 à 1,72 eV. Cette substitution augmente les performances photovoltaïques en améliorant la durée de vie des porteurs et améliore la résistance à l'humidité de la phase ainsi formée [102]. Une étude réalisée par Wang et coll., portant sur l'ajout d'ytterbium dans la phase  $\text{CsPbI}_3$ , a montré une amélioration de la cristallinité du dépôt et de la compacité aux joints de grains, permettant une amélioration le rendement de conversion [98]. Ce procédé permet d'obtenir une cellule stable pendant plus de 400 heures sous conditions ambiantes. Wang et coll. attribuent ces résultats à la capacité du précurseur  $\text{YbCl}_3$  à former des complexes de Lewis avec le DMSO lors de la préparation de la solution, entraînant une passivation de la surface. Dans cette étude de Wang, le remplacement de  $\text{PbI}_2$  par  $\text{YbCl}_3$  ne respecte pas scrupuleusement la stœchiométrie en iode. Il est donc probable que l'ajout de chlorures, qui a déjà été très étudié dans la littérature, participe en partie aux effets bénéfiques observés sur la cristallisation et la passivation des défauts des films de pérovskites [107], [108].

Une étude récente de Yao et coll. a prouvé l'amélioration des performances d'une cellule solaire de  $\text{CsPbI}_3$  par l'introduction de 2% de manganèse [109]. Cet ajout permet d'augmenter la taille des grains qui composent la couche mince et de doubler la durée de vie des porteurs. Il en résulte une meilleure capacité à conduire les porteurs de charges et une amélioration du courant et de la tension de fonctionnement de la cellule. De plus, le phénomène d'hystérésis observable sur la phase  $\text{CsPbI}_3$  et qui rend la caractéristique  $I(V)$  asymétrique en fonction du sens de balayage en tension, disparaît avec l'ajout de seulement 2% de manganèse, ce qui laisse supposer que ce dopage supprime les états pièges et empêche les phénomènes de migration ionique en plus d'améliorer la compacité du dépôt. Ainsi, il semblerait que l'ajout d'éléments inorganiques aussi bien hétérovalents qu'aliovalents, par substitution ou insertion, permette d'améliorer les propriétés des cellules photovoltaïques. La microstructure des pérovskites est sensible aux changements apportés par les dopants. Ceux-ci permettent régulièrement d'améliorer les

propriétés des films de pérovskites comme la conduction des porteurs, de réduire la densité de niveaux pièges ou encore de limiter la migration ionique.

## 2 - Changement de la dimension - Insertion d'espaces

Il est possible de modifier les connexions entre les octaèdres au niveau de la structure cristalline. Les structures à dimensions réduites utilisent de gros cations organiques aminés qui permettent de séparer les octaèdres, en générant un facteur  $t$  supérieur à 1. En « éclatant » ainsi la structure dans une ou plusieurs directions de l'espace, il est possible d'obtenir des composés ayant une structure planaire à l'échelle de la maille cristalline (« 2D »), linéaire (« 1D ») ou ponctuelle (« 0D »). Cet éclatement de la structure « 3D » correspond à la déconnexion des octaèdres dans une (« 2D »), deux (« 1D ») ou trois (« 0D ») directions de l'espace. Cette séparation entraîne des modifications des propriétés physiques de ces matériaux. Les structures les plus étudiées pour des applications photovoltaïques sont les structures dites « 2D », puisqu'elles présentent les propriétés les plus proches des structures « 3D » et permettent de stabiliser les phases actives pour le PV.

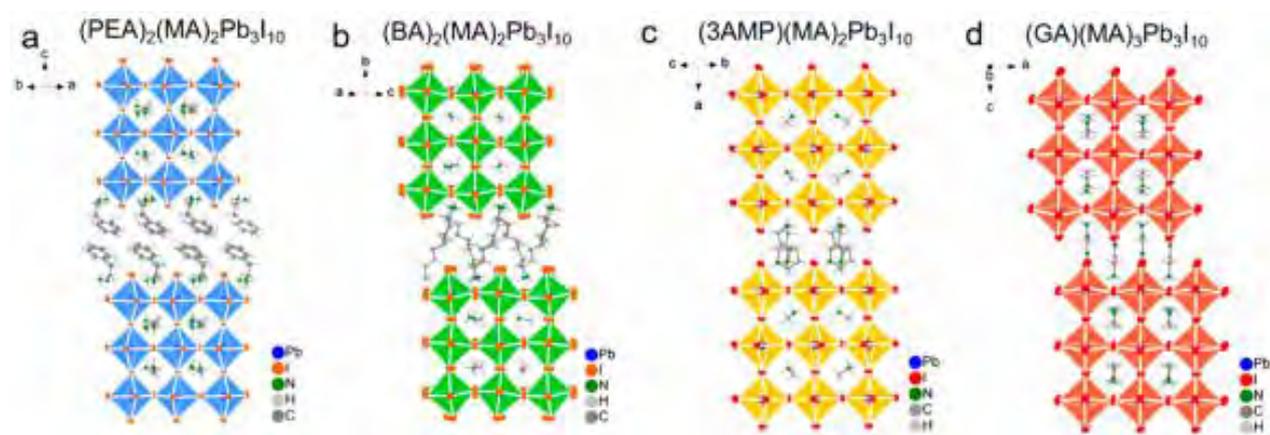


Figure 20 Structures dérivées des pérovskites dites « 2D » de types : RP (a et b), DJ (c) et ACI (d) [110].

Différentes structures sous formes d'oxydes ont été premièrement rapportées dans la littérature concernant ces phases « 2D » : de type Ruddlesden-Popper (RP), Dion-Jacobson (DJ) et Aurivillius (AV) avec les formules chimiques respectives  $A'_2A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ,  $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ , et  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$  [110]. Les phases RP et DJ ont également été rapportées pour les pérovskites « 2D » halogénées. Cependant, ce n'est pas le cas de la phase Aurivillius. Une structure plus récente à cations alternatifs dans la couche inter-espace (Alternating Cation Interlayer ACI) a été mise en évidence, de formule  $A'A_nB_nX_{3n+1}$ . Elle se distingue des phases RP et DJ en utilisant 2 types de cations dans la couche séparatrice des octaèdres. Le cation ainsi situé directement dans

le réseau de la pérovskite dans les couches d'octaèdres connectés est également présent à l'interface séparatrice de celles-ci. D'après Mao et al, il semblerait que seul le cation guanidinium soit capable de former une structure de ce type, puisqu'il a une taille induisant un facteur de structure  $t$  légèrement supérieur à 1, cependant d'autres cations de conditions stériques semblables seraient susceptible d'apporter le même effet.

Les composés de type RP présentent un léger décalage et une rotation des octaèdres séparés tandis que la série DJ présente un alignement parfait de ces octaèdres. Pour les phases ACI, les octaèdres sont parfaitement décalés d'une demi-longueur. Cette famille de composés présente une grande flexibilité et il est possible d'utiliser une multitude de cations séparateurs. Généralement, de gros cations comme les phénylalkylammoniums ou alkylammoniums sont utilisés car ils présentent un encombrement stérique suffisant pour induire des changements structuraux. Il est ainsi possible de faire varier des paramètres tels que le gap optique ou les constantes diélectriques, et créer des barrières thermodynamiques dans le chemin des porteurs de charges. L'humidité est en grande partie tenue responsable de la faible stabilité des pérovskites. La pénétration d'eau au sein de la structure, favorise en effet la réapparition de  $\text{PbI}_2$  et de MAI (ou CsI). L'utilisation d'espaceurs organiques hydrophobes pourrait empêcher cette percolation. Le nombre théorique de couches d'octaèdres inter-espacées peut être contrôlé en modulant la stœchiométrie du cation organique inséré comme observé sur la Figure 21.

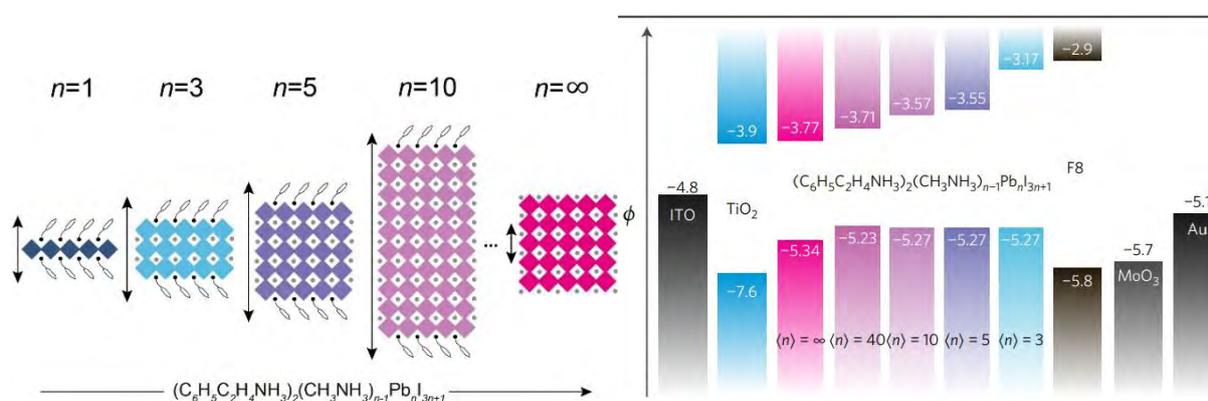


Figure 21 Structure de la phase  $\text{PEA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_{n-1}\text{I}_{3n+1}$  en fonction de la proportion d'iodure de Phenylethylammonium [111].

L'intérêt de ces grandes molécules organiques (ou espaceurs organiques) réside dans leur plus forte résistance à l'humidité, bien qu'ils soient plus sensibles aux hautes températures que les parties inorganiques de la pérovskite. Mao et coll. ont observé que la température influe sur la distance interréticulaire imposée par ces blocs organiques possédant une température dite de « fusion » pour laquelle un désordre dynamique est introduit au-delà de cette valeur. Cette température est dépendante de la longueur des chaînes alkyles est par exemple de l'ordre de 5°C

pour le butylammonium (chaîne à 4 carbones) [117]. De multiples études ont ainsi établi une stabilité accrue en réduisant la dimension des structures [112]–[115]. En revanche, comme le montre la Figure 21, le gap optique a tendance à diminuer lorsque le facteur  $n$  passe d'une valeur infinie (pérovskite « 3D ») vers des valeurs proches de 1 (pérovskite « 2D »). Ce phénomène est semblable à l'effet de boîte quantique observé sur les nanoparticules, qui correspond à une discrétisation des niveaux d'énergie de la bande de conduction, tandis que le niveau de la bande de valence semble peu modifié [111]. Cette augmentation du gap est peu souhaitable dans le cas d'une cellule photovoltaïque puisqu'il est préférable de se rapprocher de la valeur optimale de 1,3 eV [34]. Cette structure apporte également des modifications dans le transport des porteurs de charges. Ceux-ci rencontrent en effet une barrière thermodynamique représentée par les molécules organiques relativement isolantes. Ce phénomène est décrit par un effet de puits quantique, symbolisé sur la Figure 22 par une « énergie barrière » beaucoup plus grande que le gap optique initial de la phase « 3D ».

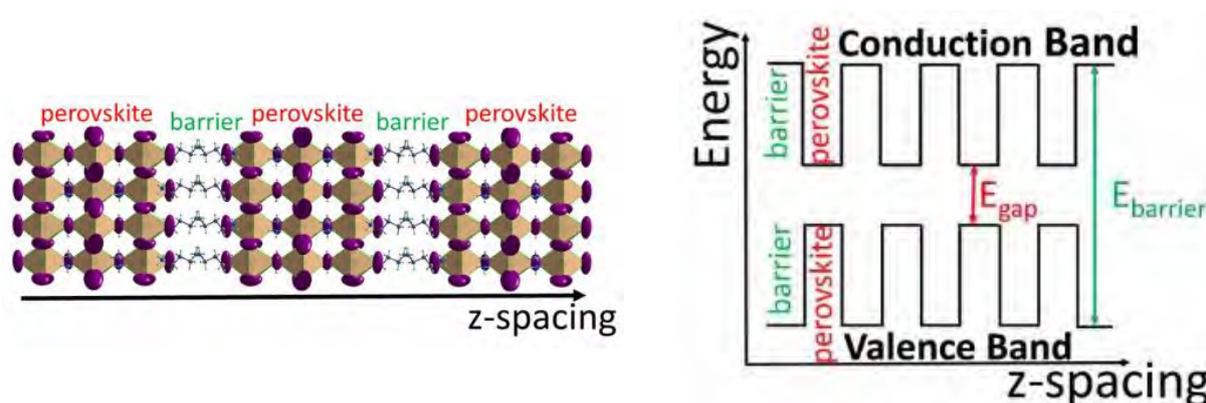


Figure 22 Effet de puits quantiques dans la structure  $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  [116].

Katan et coll. décrivent cet effet par un confinement diélectrique qui s'ajoute au confinement quantique provenant des faibles constantes diélectriques des cations  $R-NH_3^+$  en comparaison avec les constantes diélectriques des parties inorganiques [117]. Ce confinement diélectrique augmenterait l'énergie de liaison excitonique (quasi-particule électron-trou liée par des forces de Coulomb) et suscite un grand intérêt pour le développement de matériaux aux propriétés originales. La largeur de cette barrière peut être ajustée en contrôlant la proportion d'espaceurs, et sa hauteur en modifiant le type de cation. Dans la littérature, plusieurs cations organiques ont ainsi été étudiées, notamment avec le phényléthylammonium, l'hexylammonium, le butylammonium, le guanidinium ou l'imidazolium [118]–[123].

De récents travaux s'efforcent ainsi de stabiliser les phases inorganiques avec des espaceurs organiques. C'est par exemple le cas de Zheng et coll. qui ont annoncé la stabilisation de  $CsPbI_2Br$

avec un rendement exceptionnel de 18% en créant une structure « 2D » par ajout de bromure de guanidinium [118]. Dans ce cas précis la pérovskite « 2D » se place à l'interface avec le MTT et permet un meilleur échange des porteurs de charges en plus de passiver la surface par rapport à l'air ambiant. Il est également possible d'obtenir des résultats similaires l'iodure de phényléthylammonium [112]. Dans ce cas, la faible solubilité du césium est compensée par l'ajout de ce cation organique qui permet d'obtenir un dépôt avec une plus grande taille de grains. Ce principe a permis de stabiliser une cellule pendant plusieurs dizaines de jours avec un rendement de plus de 12% quand la cellule référence n'était stable que quelques heures avant de se dégrader totalement. Bien que la réduction de la dimension structurale ait un effet plutôt négatif sur les propriétés d'absorption, c'est un compromis séduisant pour stabiliser les cellules solaires. En 2017, Ke et coll. ont annoncé la découverte de pérovskites déficitaires en plomb et en iode qui établissent un lien entre les pérovskites et les phases « 2D » dérivées. Ces travaux ont été complétés par la suite par Leblanc et coll. [124]–[127]. Ces structures ont la particularité de maintenir une structure de type pérovskite « 3D » malgré une déconnexion partielle et ponctuelle des octaèdres dans la structure, induite par l'ajout de larges cations organiques tel que l'hydroxyéthylammonium (HEA<sup>+</sup>) (voir Figure 23). Ces gros cations organiques génèrent une légère expansion du réseau cristallin et des défauts qui permettent de stabiliser la composition habituellement très instable de FASnI<sub>3</sub>.

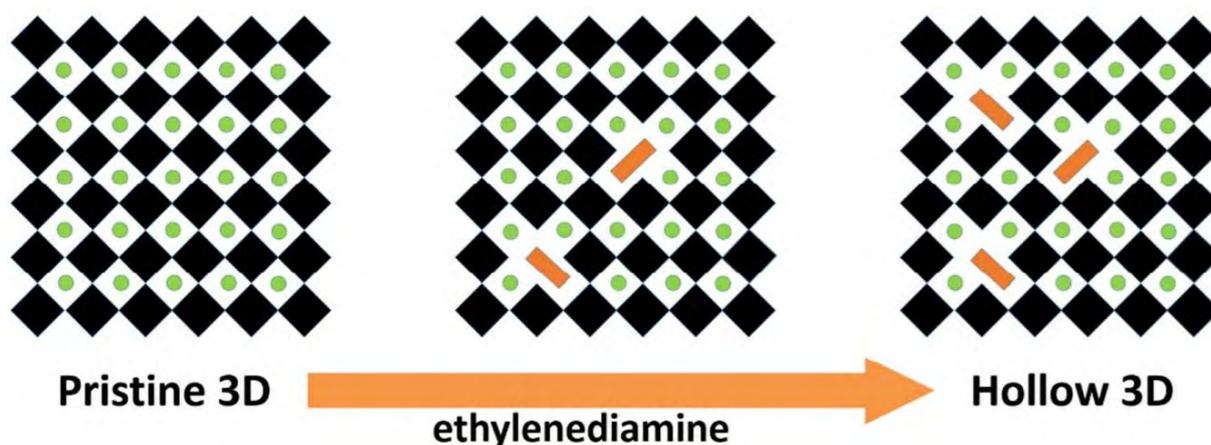


Figure 23 Schéma illustrant le passage d'une structure MAPI 3D à la structure "hollow" ou creuse par augmentation du taux de diamine d'éthylène représenté par les rectangles oranges (Sphère verte = Methylammonium) [128].

### 3 – Phase « 2D » toute inorganique – Le cas particulier de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

Les molécules organiques augmentent les propriétés barrières face à l'oxygène et à l'eau. Cependant, leur ajout entraîne parfois une augmentation du gap optique qui diminue les performances PV, et la stabilité de ces éléments organiques face à la température n'est pas aussi

bonne que celle des éléments inorganiques. L'utilisation de phases « 2D » inorganiques permettrait de palier à ce problème et d'apporter une solution originale pour améliorer les performances des phases photo-actives. Il existe cependant peu de structures « 2D » dérivées des pérovskites totalement inorganiques. Les premières phases recensées par Liu et coll. en 2018 sont  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  et  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_2\text{I}_2$  [129], [130]. Ces phases, dérivées de la pérovskite possèdent une structure quadratique de type Ruddlesden-Popper, avec des octaèdres  $[\text{PbI}_2\text{Cl}_4]^{4-}$  connectés uniquement dans des plans parallèles. Les ions chlorures sont localisés dans le plan des octaèdres connectés tandis que les ions iodures sont positionnés aux espaces inter-plans et terminent la surface des plans d'octaèdres. Un nombre de couches d'octaèdres  $n$  égal à 1 est observé dans cette structure. Cette valeur  $n$  est théoriquement pas modulable puisque l'on ne peut jouer sur aucune stœchiométrie pour modifier la valeur de  $n$ . La phase  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  possède un gap électronique d'environ 3 eV, proche de celui de la phase jaune de  $\text{CsPbI}_3$  (2,8 eV environ), et ne serait intéressante que pour des applications LED d'après les premières études réalisées [131], [132]. Après 4 mois de conservation sous conditions ambiantes de laboratoire, cette phase ne montre pas de signe de dégradation. Des analyses thermogravimétriques ont montré un début de dégradation à haute température, à 520°C, justifiant la bonne stabilité en température comparé aux éléments organiques. Cependant, des analyses thermiques différentielles ont montré une fusion congruente aux alentours de 416°C qui laisse apparaître une nouvelle phase en refroidissant. La présence de  $\text{CsPbI}_3$  a été confirmée par analyses en spectroscopie UV-Visible avec la présence d'un léger pic d'absorption à 1,73 eV, correspondant à la phase noire [129].

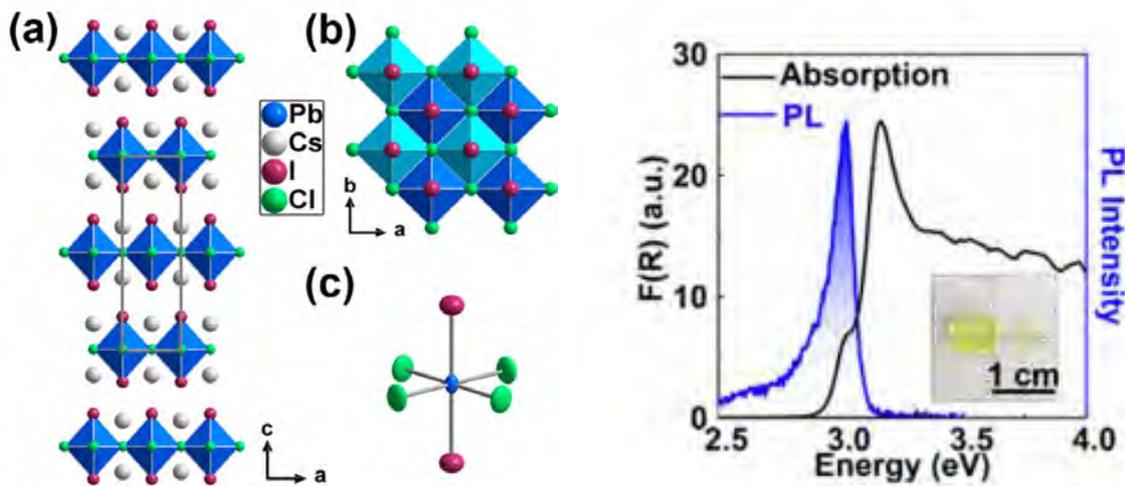


Figure 24 Schéma de la phase  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  et des sites octaédriques [129].

Des mesures de photoconduction sur monocristaux ont prouvé un effet réversible de la génération d'un courant, sur des cyclages d'une dizaine de mesures. Différentes études portant

sur la mobilité des porteurs de charge et les propriétés optoélectroniques de la phase « 2D » ont été réalisées [132]–[135]. Les valeurs de mobilité des porteurs de charge et de la structure de bandes sont cependant bien plus faibles que celles des phases utilisées habituellement pour le photovoltaïque. Les énergies de liaisons excitoniques de cette phase sont aussi relativement plus grandes que la normale, dues à l'effet de confinement quantique imposé par la déconnexion des octaèdres dans une direction de l'espace. De plus grand taux de recombinaisons électroniques sont ainsi attendus. Ces propriétés confirment bien que la phase « 2D » semble plutôt être destinée à des applications de type LED. De plus, des études réalisées sur nanocristaux confirment ces calculs théoriques [131], [133], [135], [136]. Des dopages au manganèse à hauteur de 1,7% ont ainsi révélé une photoluminescence dans la couleur orange ( $\lambda=595$  nm) avec un rendement de l'ordre de 16%. Enfin, une étude réalisée sur des cristaux de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  soumis à un éclairage sous forte fluence, a montré une photoluminescence correspondante au gap optique de la phase « 2D » à 412 nm [134]. Cependant, après un certain temps d'irradiation, un nouveau pic d'émission apparaît à 640 nm, lié à la formation de nanocristaux de  $\text{CsPbI}_3$  de gap proche de 1,7 eV. Ces nanocristaux de phase « 3D » apparaissent ainsi à l'intérieur des cristaux de phase « 2D », et montrent une très bonne stabilité sous fluence laser comparé à la phase « 2D » pure. Cet effet photochromique peut rendre la phase « 2D » utile en vues d'applications de photo-détection, mais nous renseigne également sur la possibilité de stabiliser une phase « 3D » avec des propriétés optiques intéressantes dans une matrice de phase « 2D » plus stable face aux conditions ambiantes.

### *4 – Contraintes dans les couches minces*

De récents travaux de recherche pointent vers l'importance des contraintes présentes dans les couches minces de pérovskites [137]–[139]. L'origine de ces forces mécaniques est attribuée au traitement thermique réalisé lors du recuit et de la cristallisation de la couche pérovskite.

Il existe différents types de contraintes. D'une part, les macro-contraintes traduisent une variation de distance interréticulaire à l'échelle de plusieurs grains, généralement calculées à partir du décalage des pics en  $2\theta$ , quantifiables par un tracé de l'évolution de la position des pics en fonction de l'angle  $\Psi$  ( $2\theta = f(\sin^2(\Psi))$ ). Ces macro-contraintes, ou macro-déformations, sont des forces mécaniques introduites dans le plan du substrat. Elles sont généralement dues aux différences de coefficients de dilatation thermique entre la pérovskite et le substrat. D'autre part, les micro-contraintes sont calculées à partir des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction pour des plans de différentes familles. La méthode de Williamson-Hall permet de calculer

l'élargissement des pics en fonction de la taille de cristallite et des micro-contraintes (par la formule  $FWHM \times \cos(\theta) = 2 \cdot \frac{\Delta d}{d} \cdot \sin(\theta) + 0,9 \cdot \frac{\lambda}{\tau}$ ). Celles-ci traduisent la présence de dislocations ou de contraintes à l'intérieur d'un grain ou aux joints de grains, à une échelle microscopique [140]. Ainsi, dans un cas, on observe les décalages des pics de diffraction (macro-déformations) et dans l'autre, leurs élargissements (micro-déformations).

Les contraintes du réseau cristallin ( $\epsilon$ , *strain* en anglais), sont à différencier des contraintes appliquées de manière mécanique ( $\sigma$ , *stress* en anglais), bien qu'un lien existe entre elles par la loi de Hooke ( $\sigma = \epsilon \times E$ ). Les contraintes (*strain*) se traduisent ainsi par une modification des distances interréticulaires proportionnelles à  $\frac{\Delta d}{d}$  comme schématisées sur la Figure 25. Celles-ci auraient un impact sur la structure de bande, la dynamique des porteurs de charge, ainsi que la stabilité des phases utilisées pour des applications photovoltaïques. Elles peuvent être de traction lorsque les forces augmentent les distances interréticulaires dans la direction parallèle au substrat, ou de compression dans le cas inverse (voir Figure 25).

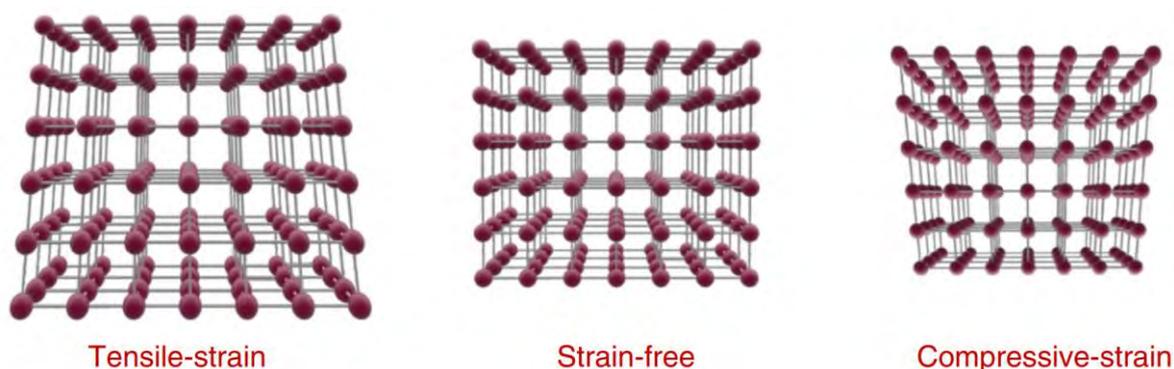


Figure 25 Schémas représentant les contraintes observables dans les pérovskites : en traction, nulle et en compression (de gauche à droite) [141].

Lors du traitement thermique de la couche liquide, par exemple déposée par *spin-coating*, le solvant est évaporé et donne lieu à la cristallisation de la pérovskite par effet de sur-concentration. Cette étape a été étudiée par différentes équipes qui s'accordent à expliquer la cristallisation du haut vers le bas, induite par l'évaporation du solvant à l'interface Liquide/Air comme illustré sur la Figure 26 [142], [143].

Durant cette croissance, des températures proches de 150°C sont utilisées pour les pérovskites hybrides. Elles peuvent être de l'ordre de 300°C pour les pérovskites inorganiques. Le réseau cristallin de la pérovskite possède un coefficient de dilatation thermique positif, généralement supérieur aux substrats comme le verre ou l'ITO ( $\alpha_{ITO}$  et  $\alpha_{Verre} < 1,0 \times 10^{-5}$ ,  $\alpha_{Pérovskite} \sim 3,3 - 8,4 \times 10^{-5}$ ) [144]. Lors du chauffage, la pérovskite s'expande ainsi plus que le substrat. Le réseau de la

pérovskite alors dilaté est cristallisé et ancré sur le substrat. Lorsque l'ensemble est ramené à température ambiante, le réseau de la pérovskite se rétracte plus que celui du substrat et des contraintes de traction apparaissent dans le plan du substrat pour la pérovskite. Il est également intéressant de noter qu'une contrainte de traction dans le plan du substrat se traduit par une contrainte de compression (qui est la résultante) dans le sens perpendiculaire au substrat. Ce phénomène s'explique par le coefficient de Poisson qui est positif (de l'ordre de 0,3) pour les pérovskites inorganiques [145]. De plus, une contrainte de traction subie par la pérovskite implique une contrainte de compression « ressentie » par le substrat situé en-dessous.

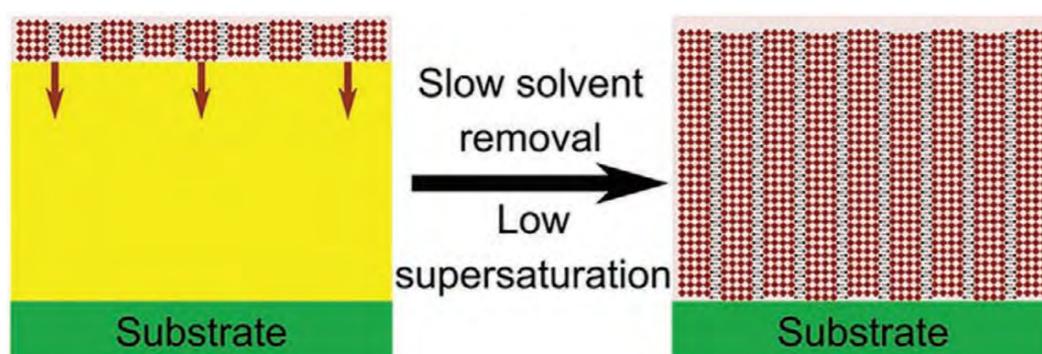


Figure 26 Etape de cristallisation de la pérovskite déposée sur un substrat de verre conducteur [142].

D'après la littérature, il existe différentes stratégies pour moduler ces contraintes. En 2019, Zhu et coll. ont montré que l'inhomogénéité stœchiométrique de la pérovskite de compositions multi-cations, peut par exemple intervenir dans les contraintes en créant une disparité en concentration entre la surface et le cœur du film, en fonction de la taille des cations comme par exemple le MA<sup>+</sup> et le FA<sup>+</sup>. Dans cette même étude, il a été observé qu'en modifiant le procédé de traitement thermique utilisé lors du recuit de couches minces de pérovskites hybrides, il est possible de réguler le type de contraintes présentes dans la couche de pérovskite [141]. Comme expliqué précédemment, le traitement thermique du substrat sur lequel est déposée la pérovskite introduit des contraintes de traction dans le plan du substrat lorsqu'il est recuit de manière « traditionnelle » sur plaque chauffante (couche pérovskite orientée vers le haut). Cependant, si le substrat est ensuite retourné sur la plaque chauffante, ou même directement traité à l'envers (couche pérovskite orientée vers la plaque chauffante), il a été démontré qu'il est possible de relaxer les contraintes ou même d'introduire des contraintes de compression, respectivement. Cet effet est attribué au gradient thermique qui s'établit entre la surface et le bas du substrat lors du recuit. La partie basse du substrat est plus haute en température puisqu'elle est plus proche de la plaque chauffante et est chauffée par conduction thermique du substrat de verre (qui possède une faible conduction). Ainsi le réseau s'expande plus en volume dans le « bulk » par rapport à la surface de l'échantillon. Durant le refroidissement, la surface refroidit ainsi plus vite

que le cœur du substrat, ce qui peut introduire une contrainte de traction en surface tandis que le cœur est sujet à une légère compression résultante. En retournant le substrat et en le traitant avec la couche de pérovskite face à la plaque chauffante, le gradient de température est inversé par rapport à la configuration classique.

Xue et coll. ont réalisé des tests en déposant à température moyenne (80-160°C) le PDCBT (Poly di-carboxylate bi-thiophène, polymère semi-conducteur agissant comme transporteur de trous) sur la pérovskite dans une architecture n-i-p. Ce polymère semi-conducteur possédant un coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) plus élevé que la pérovskite, permet d'introduire des contraintes de compression sur celle-ci. D'une manière similaire à la création de contraintes de traction pour la pérovskite lorsque celle-ci est déposée sur un substrat avec un  $\alpha$  plus faible, des contraintes de traction sont formées dans la couche de PDCBT lorsqu'elle est déposée à chaud sur la pérovskite. Ce phénomène entraîne une contrainte résultante de compression sur la couche de pérovskite qui est donc située en-dessous. Cette compression est bénéfique puisqu'elle permet d'augmenter l'énergie d'activation de migration ionique. La compression augmente légèrement le rendement de conversion photovoltaïque (de moins de 15% à environ 16%), et stabilise aussi le dispositif beaucoup plus longtemps sous illumination, comme le montre la Figure 27.

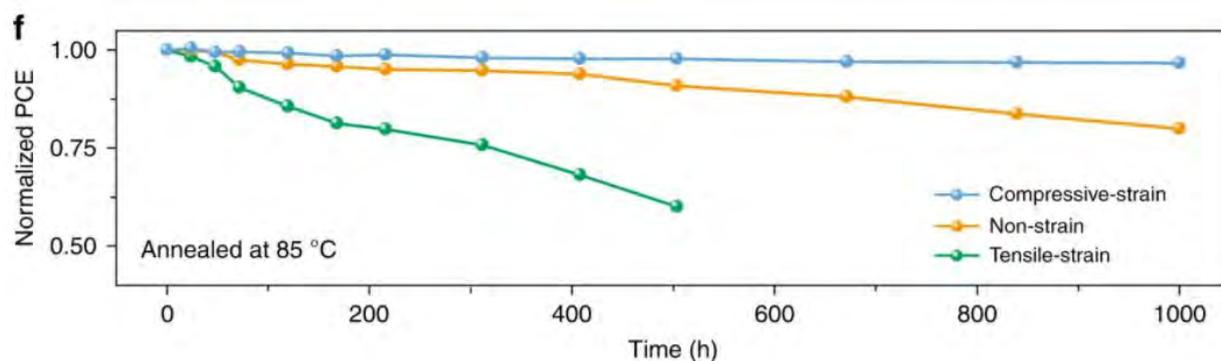


Figure 27 Tests de stabilité de dispositifs PV sous illumination, en fonction des contraintes présentes dans la couche mince de pérovskite [144].

Le dispositif comportant des contraintes de compression est stable au moins 1000 heures sans perte d'efficacité, tandis que celui comportant des contraintes de traction perd près de 40% de son efficacité initiale après seulement 500 heures de fonctionnement.

À plus grande échelle, l'étude de Zhao et coll. a permis d'étudier l'impact d'une configuration convexe, plate ou concave d'une pérovskite déposée sur un substrat flexible [146]. La réapparition d'iodure de plomb (II) a ainsi été constatée pour les substrats pliés de manière convexe et plats tandis que le substrat plié de manière concave ne montre aucune réapparition

de ce précurseur dans le même intervalle de temps. Ce phénomène est également attribué à une diminution de l'énergie d'activation de migration ionique pour les substrats soumis à une contrainte de traction, pointant l'impact déterminant des contraintes sur des propriétés fines du matériau. Enfin, des calculs de structure de bandes en fonction des contraintes présentes sur la pérovskite ont montré qu'il existe une tendance à la diminution du gap optique des pérovskites lorsque celui-ci est soumis à des contraintes de compression (voir Figure 28) [141].

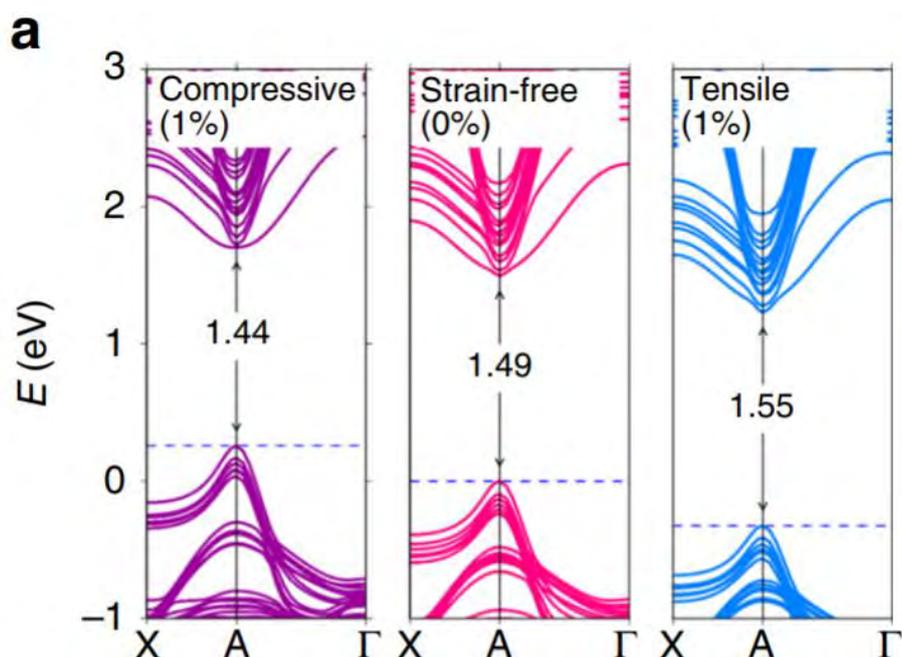


Figure 28 Structures de bandes de films minces de  $FA_{0.85}MA_{0.15}Cs_{0.05}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$  en fonction des types de contraintes présentes, d'après les travaux de Zhu et coll. [141].

Les contraintes de traction présentes dans le plan tendent à affaiblir la liaison Pb-I en augmentant sa longueur, ce qui abaisse le niveau de la bande de valence constituée d'états anti-liants issus de l'hybridation des orbitales Pb(6s) et I(5p). L'effet inverse est observé lorsque des contraintes de compression sont introduites. La contrainte sur la liaison Pb-I a donc un impact direct sur le gap optique calculé par DFT, avec 1,49 eV pour une phase sans contrainte, 1,44 eV pour 1% de compression ou 1,55 eV pour 1% de traction. La mobilité des porteurs de charge mesurée sur des dispositifs photovoltaïques montre également une amélioration d'un ordre de grandeur lorsque les contraintes sont relaxées, en comparaison avec un échantillon avec 1% de contraintes de traction. En 2020 Kim et coll. ont indiqué que l'intégration de 0,03% d'un mélange de césium ( $Cs^+$ ) et de méthylène diammonium ( $MDA^{2+}$ ) dans une pérovskite FAPI permet de réduire les micro-contraintes observées dans le matériau de près de 65 % [147]. Cette modification de la stœchiométrie affecte peu la microstructure de la pérovskite. Cependant, elle entraîne une augmentation de la durée de vie des porteurs de charges mesurée par

photoluminescence résolue en temps (TrPL), une diminution des niveaux pièges dans le matériau, et donc une meilleure cristallinité et de meilleures performances photovoltaïques. Ainsi, différents moyens existent pour moduler les contraintes existantes dans les couches minces de pérovskites. L'influence de celles-ci sur les propriétés optoélectroniques et sur la stabilité est prépondérante et fera donc l'objet d'une étude approfondie par diffraction des rayons X dans ces travaux.

## Objectifs des travaux de thèse

L'objectif de cette thèse est de développer une composition originale à base de pérovskites toutes inorganiques qui soit stable et avec un rendement de conversion intéressant pour des applications photovoltaïques. Pour cela, la réduction de la dimension au niveau structural sera la voie de prédilection utilisée. L'apport d'une phase toute inorganique serait totalement novateur et permettrait d'éviter certains problèmes rencontrés avec les molécules organiques (volatilité, augmentation du gap optique, barrières énergétiques, faible stabilité thermique...). L'addition de la phase « 2D »  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  dans la phase de type pérovskite de composition  $\text{CsPbI}_3$  ou  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  devrait donc permettre d'améliorer la stabilité de la phase noire afin d'éviter la transition vers la phase jaune (inactive avec un gap optique proche de 2,8 eV). Après une étude spécifique portant sur la synthèse, la substitution du plomb et l'étude des propriétés de la phase « 2D », celle-ci sera ajoutée dans une pérovskite inorganique de référence. Des études structurales permettront de mettre en évidence l'influence de la phase 2D sur la cristallisation de films minces, ainsi que sur la stabilité de la pérovskite. Enfin, un procédé de dépôt de films minces en conditions ambiantes sera développé afin de réaliser des dispositifs photovoltaïques et d'étudier les performances de la nouvelle composition inorganique. Finalement, l'impact des contraintes sur la stabilité des films minces de pérovskite sera étudié, notamment par la caractérisation des micro-contraintes et des macro-contraintes en utilisant la diffraction des rayons X.

## Références

- [1] F. Ise, « Photovoltaics Report », p. 50.
- [2] « J. Czochralski *Z. Phys. Chem.*, 92 (1918), p. 219 ».
- [3] « NREL Best Research-Cell Efficiency Chart », National Renewable Energy Laboratory.
- [4] « What is thin-film PV? », *PVthin | Thin Film PV Technology*. <https://pvthin.org/what-is-thin-film-pv/> (consulté le juin 18, 2021).
- [5] « Le solaire souple promis à un brillant avenir », *Sciences et Avenir*. [https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/developpement-durable/le-solaire-souple-promis-a-un-brillant-avenir\\_125434](https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/developpement-durable/le-solaire-souple-promis-a-un-brillant-avenir_125434) (consulté le avr. 14, 2020).
- [6] Z. Song *et al.*, « A techno-economic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 6, p. 1297-1305, 2017, doi: 10.1039/C7EE00757D.
- [7] M. E. Flowers, M. K. Smith, A. W. Parsekian, D. S. Boyuk, J. K. McGrath, et L. Yates, « Climate impacts on the cost of solar energy », *Energy Policy*, vol. 94, p. 264-273, juill. 2016, doi: 10.1016/j.enpol.2016.04.018.
- [8] N. Ott *et al.*, « Coordination et Rédaction », p. 60.
- [9] B. O'Regan et M. Grätzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films », *Nature*, vol. 353, n° 6346, Art. n° 6346, oct. 1991, doi: 10.1038/353737a0.
- [10] A. Assi et W. Rashid Saleh, « Conductive Polymer Dye Sensitive Solar Cell (DSSC) for Improving the Efficiency », 2014. doi: 10.13140/RG.2.2.14506.47045.
- [11] H. S. Jung et N.-G. Park, « Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices », *Small*, vol. 11, n° 1, p. 10-25, 2015, doi: 10.1002/sml.201402767.
- [12] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n° 17, Art. n° 17, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [13] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, et M. G. Kanatzidis, « All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency », *Nature*, vol. 485, n° 7399, Art. n° 7399, mai 2012, doi: 10.1038/nature11067.
- [14] H.-S. Kim *et al.*, « Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% », *Sci Rep*, vol. 2, n° 1, p. 591, août 2012, doi: 10.1038/srep00591.
- [15] R. Pasquarelli, D. Ginley, et R. O'Hayre, « ChemInform Abstract: Solution Processing of Transparent Conductors: From Flask to Film », *Chemical Society reviews*, vol. 40, p. 5406-41, juin 2011, doi: 10.1039/c1cs15065k.
- [16] C.-C. Chueh, C.-Z. Li, et A. Jen, « Recent Progress and Perspective in Solution-Processed Interfacial Materials for Efficient and Stable Polymer and Organometal Perovskite Solar Cells », *Energy & Environmental Science*, févr. 2015, doi: 10.1039/C4EE03824J.
- [17] M. Saliba *et al.*, « How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 13, p. 4193-4201, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00136.
- [18] G. Rose, « Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals », *Annalen der Physik*, vol. 124, n° 12, p. 551-573, 1839, doi: 10.1002/andp.18391241205.
- [19] H. F. Kay et P. C. Bailey, « Structure and properties of CaTiO<sub>3</sub> », *Acta Cryst*, vol. 10, n° 3, p. 219-226, mars 1957, doi: 10.1107/S0365110X57000675.
- [20] H. He, Z. Yang, Y. Xu, A. T. Smith, G. Yang, et L. Sun, « Perovskite oxides as transparent semiconductors: a review », *Nano Convergence*, vol. 7, n° 1, p. 32, oct. 2020, doi: 10.1186/s40580-020-00242-7.

- [21] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O'Regan, A. Walsh, et M. S. Islam, « Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells », *Nat Commun*, vol. 6, n° 1, p. 7497, juin 2015, doi: 10.1038/ncomms8497.
- [22] J. G. Bednorz et K. A. Müller, « Possible highTc superconductivity in the Ba–La–Cu–O system », *Z. Physik B - Condensed Matter*, vol. 64, n° 2, p. 189-193, juin 1986, doi: 10.1007/BF01303701.
- [23] V. M. Goldschmidt, « Die Gesetze der Krystallochemie », *Naturwissenschaften*, vol. 14, n° 21, p. 477-485, mai 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [24] D. Weber, « CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure », *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 33, n° 12, p. 1443-1445, déc. 1978, doi: 10.1515/znb-1978-1214.
- [25] A. Latini, G. Gigli, et A. Ciccioli, « A study on the nature of the thermal decomposition of methylammonium lead iodide perovskite, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: an attempt to rationalise contradictory experimental results », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 1, n° 6, p. 1351-1357, juill. 2017, doi: 10.1039/C7SE00114B.
- [26] M. Saliba *et al.*, « Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 6, p. 1989-1997, juin 2016, doi: 10.1039/C5EE03874J.
- [27] M. Saliba *et al.*, « Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance », *Science*, vol. 354, n° 6309, p. 206-209, oct. 2016, doi: 10.1126/science.aah5557.
- [28] H. Wei, Y. Yang, S. Chen, et H. J. Xiang, « Lead-free hybrid perovskite N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SnI<sub>3</sub> with robust ferroelectricity induced by large and non-polar N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> molecular cation », *Nat Commun*, vol. 12, n° 1, p. 637, janv. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-20889-y.
- [29] J.-P. Correa-Baena *et al.*, « Promises and challenges of perovskite solar cells », *Science*, vol. 358, n° 6364, p. 739-744, nov. 2017, doi: 10.1126/science.aam6323.
- [30] S. Masi, A. F. Gualdrón-Reyes, et I. Mora-Seró, « Stabilization of Black Perovskite Phase in FAPbI<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub> », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 6, p. 1974-1985, juin 2020, doi: 10.1021/acseenergylett.0c00801.
- [31] G. P. Nagabhushana, R. Shivaramaiah, et A. Navrotsky, « Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites », *PNAS*, vol. 113, n° 28, p. 7717-7721, juill. 2016.
- [32] Z. Zhu *et al.*, « Metal halide perovskites: stability and sensing-ability », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 38, p. 10121-10137, oct. 2018, doi: 10.1039/C8TC03164A.
- [33] M. Anaya, G. Lozano, M. E. Calvo, et H. Míguez, « ABX<sub>3</sub> Perovskites for Tandem Solar Cells », *Joule*, vol. 1, n° 4, p. 769-793, déc. 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.09.017.
- [34] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 32, p. 510-519, mars 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [35] J. Cao et F. Yan, « Recent progress in tin-based perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, n° 3, p. 1286-1325, mars 2021, doi: 10.1039/D0EE04007J.
- [36] F. Giustino et H. J. Snaith, « Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Letters*, vol. 1, n° 6, Art. n° 6, déc. 2016, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00499.
- [37] M. V. Khenkin *et al.*, « Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures », *Nature Energy*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.1038/s41560-019-0529-5.
- [38] Y. Su *et al.*, « Highly Controllable and Efficient Synthesis of Mixed-Halide CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) Perovskite QDs toward the Tunability of Entire Visible Light. », *ACS applied materials & interfaces*, 2017, doi: 10.1021/acsaami.7b10612.

- [39] J. Tian, Q. Xue, Q. Yao, N. Li, C. J. Brabec, et H.-L. Yip, « Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges », *Advanced Energy Materials*, vol. 10, n° 23, p. 2000183, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202000183>.
- [40] Y. Wang *et al.*, « Thermodynamically stabilized b-CsPbI<sub>3</sub>-based perovskite solar cells with efficiencies >18% », *Science*, p. 6, 2019.
- [41] J. Jeong *et al.*, « Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells », *Nature*, vol. 592, n° 381-385, avr. 2021, doi: [10.1038/s41586-021-03406-5](https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5).
- [42] I. Levine, G. Hodes, H. J. Snaith, et P. K. Nayak, « How to Avoid Artifacts in Surface Photovoltage Measurements: A Case Study with Halide Perovskites », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 13, p. 2941-2943, juill. 2017, doi: [10.1021/acs.jpcclett.7b01332](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01332).
- [43] A. Marronnier *et al.*, « Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Nano*, vol. 12, n° 4, p. 3477-3486, avr. 2018, doi: [10.1021/acsnano.8b00267](https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00267).
- [44] R. J. Sutton *et al.*, « Cubic or Orthorhombic? Revealing the Crystal Structure of Metastable Black-Phase CsPbI<sub>3</sub> by Theory and Experiment », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 8, p. 1787-1794, août 2018, doi: [10.1021/acscenergylett.8b00672](https://doi.org/10.1021/acscenergylett.8b00672).
- [45] C. Tenailleau, S. Aharon, B.-E. Cohen, et L. Etgar, « Cell refinement of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanoparticles and thin films », *Nanoscale Adv.*, vol. 1, n° 1, p. 147-153, janv. 2019, doi: [10.1039/C8NA00122G](https://doi.org/10.1039/C8NA00122G).
- [46] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*. IET, 1999.
- [47] « Polycrystalline Silicon - an overview | ScienceDirect Topics ». <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/polycrystalline-silicon> (consulté le avr. 20, 2020).
- [48] « (PDF) Micro-Machined Passive Valves: Fabrication Techniques, Characterisation and Their Application ». [https://www.researchgate.net/publication/226466505\\_Micro-Machined\\_Passive\\_Valves\\_Fabrication\\_Techniques\\_Characterisation\\_and\\_Their\\_Application](https://www.researchgate.net/publication/226466505_Micro-Machined_Passive_Valves_Fabrication_Techniques_Characterisation_and_Their_Application) (consulté le avr. 21, 2020).
- [49] W. Chu, W. A. Saidi, J. Zhao, et O. V. Prezhdo, « Soft Lattice and Defect Covalency Rationalize Tolerance of  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells to Native Defects », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, n° 16, p. 6435-6441, 2020, doi: [10.1002/anie.201915702](https://doi.org/10.1002/anie.201915702).
- [50] S. Sun, Y. Fang, G. Kieslich, T. J. White, et A. K. Cheetham, « Mechanical properties of organic–inorganic halide perovskites, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = I, Br and Cl), by nanoindentation », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 36, p. 18450-18455, sept. 2015, doi: [10.1039/C5TA03331D](https://doi.org/10.1039/C5TA03331D).
- [51] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, et D. Cahen, « Hybrid organic–inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties », *Nature Reviews Materials*, vol. 1, n° 1, Art. n° 1, janv. 2016, doi: [10.1038/natrevmats.2015.7](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.7).
- [52] D. A. Egger *et al.*, « What Remains Unexplained about the Properties of Halide Perovskites? », *Advanced Materials*, vol. 30, n° 20, p. 1800691, 2018, doi: [10.1002/adma.201800691](https://doi.org/10.1002/adma.201800691).
- [53] S. Dastidar, S. Li, S. Y. Smolin, J. B. Baxter, et A. T. Fafarman, « Slow Electron–Hole Recombination in Lead Iodide Perovskites Does Not Require a Molecular Dipole », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 10, p. 2239-2244, oct. 2017, doi: [10.1021/acscenergylett.7b00606](https://doi.org/10.1021/acscenergylett.7b00606).
- [54] J. Hu, C. Zhao, S. He, W. Tian, C. Hao, et S. Jin, « Carrier dynamics in CsPbI<sub>3</sub> perovskite microcrystals synthesized in solution phase », *Chinese Chemical Letters*, vol. 29, n° 5, p. 699-702, mai 2018, doi: [10.1016/j.ccllet.2017.10.005](https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.10.005).

- [55] S. D. Stranks et H. J. Snaith, « Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices », *Nature Nanotechnology*, vol. 10, n° 5, Art. n° 5, mai 2015, doi: 10.1038/nnano.2015.90.
- [56] B. Li *et al.*, « Surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic CsPbI<sub>3</sub> perovskites for high-performance solar cells », *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03169-0.
- [57] E. M. Hutter *et al.*, « Vapour-Deposited Cesium Lead Iodide Perovskites: Microsecond Charge Carrier Lifetimes and Enhanced Photovoltaic Performance », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 8, p. 1901-1908, août 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00591.
- [58] H. Jin *et al.*, « It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites », *Mater. Horiz.*, vol. 7, n° 2, p. 397-410, 2020, doi: 10.1039/C9MH00500E.
- [59] D. Shi *et al.*, « Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals », *Science*, vol. 347, n° 6221, p. 519-522, janv. 2015, doi: 10.1126/science.aaa2725.
- [60] K. Chen *et al.*, « High efficiency mesoscopic solar cells using CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots enabled by chemical interface engineering », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, p. 3775-3783, janv. 2020.
- [61] J. Yuan, L. Zhang, C. Bi, M. Wang, et J. Tian, « Surface Trap States Passivation for High-Performance Inorganic Perovskite Solar Cells », *Solar RRL*, vol. 2, n° 10, p. 1800188, 2018, doi: 10.1002/solr.201800188.
- [62] M. A. Green, A. Ho-Baillie, et H. J. Snaith, « The emergence of perovskite solar cells », *Nature Photonics*, vol. 8, n° 7, Art. n° 7, juill. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.134.
- [63] K. M. Sim, A. Swarnkar, A. Nag, et D. S. Chung, « Phase Stabilized  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals for Photodiode Applications », *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, n° 1, p. 1700209, janv. 2018, doi: 10.1002/lpor.201700209.
- [64] A. Baysar, J. Koester, et S. El-Ghazaly, « Dielectric Property Measurement of Polycrystalline Silicon at High Temperatures », *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 26, n° 3, p. 145-155, janv. 1991, doi: 10.1080/08327823.1991.11688151.
- [65] N.-G. Park, « Methodologies for high efficiency perovskite solar cells », *Nano Convergence*, vol. 3, n° 1, p. 15, juin 2016, doi: 10.1186/s40580-016-0074-x.
- [66] Q. Lin, A. Armin, R. C. R. Nagiri, P. L. Burn, et P. Meredith, « Electro-optics of perovskite solar cells », *Nature Photonics*, vol. 9, n° 2, Art. n° 2, févr. 2015, doi: 10.1038/nphoton.2014.284.
- [67] Z. Yang, « Investigation of the excitonic properties of hybrid and fully inorganic perovskite using magneto-spectroscopy », p. 133.
- [68] Z. Yang *et al.*, « Impact of the Halide Cage on the Electronic Properties of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 7, p. 1621-1627, juill. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00416.
- [69] M. Dvorak, S.-H. Wei, et Z. Wu, « Origin of the Variation of Exciton Binding Energy in Semiconductors », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 1, p. 016402, janv. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.016402.
- [70] B. Wang, X. Xiao, et T. Chen, « Perovskite photovoltaics: a high-efficiency newcomer to the solar cell family », *Nanoscale*, vol. 6, n° 21, p. 12287-12297, oct. 2014, doi: 10.1039/C4NR04144E.
- [71] « Phys. Rev. B 67, 155405 (2003) - Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals ». <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.67.155405> (consulté le sept. 20, 2021).

- [72] W.-J. Yin, T. Shi, et Y. Yan, « Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 27, p. 4653-4658, 2014, doi: 10.1002/adma.201306281.
- [73] J. Melskens, G. van Elzaker, Y. Li, et M. Zeman, « Analysis of hydrogenated amorphous silicon thin films and solar cells by means of Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 20, p. 6877-6881, août 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.12.049.
- [74] D.-K. Seo et R. Hoffmann, « Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials », *Theor Chem Acc*, vol. 102, n° 1, p. 23-32, juin 1999, doi: 10.1007/s002140050469.
- [75] B. Saparov et D. B. Mitzi, « Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 7, p. 4558-4596, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
- [76] H. Tan *et al.*, « Dipolar cations confer defect tolerance in wide-bandgap metal halide perovskites », *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, août 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05531-8.
- [77] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, et H. J. Snaith, « Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 3, p. 982, 2014, doi: 10.1039/c3ee43822h.
- [78] F. F. Targhi, Y. S. Jalili, et F. Kanjouri, « MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties », *Results in Physics*, vol. 10, p. 616-627, sept. 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.07.007.
- [79] M. R. Filip, G. E. Eperon, H. J. Snaith, et F. Giustino, « Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps », *Nat Commun*, vol. 5, n° 1, p. 5757, déc. 2014, doi: 10.1038/ncomms6757.
- [80] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, et C. Katan, « Importance of Spin-Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications », *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, n° 7, p. 2999-3005, août 2013, doi: 10.1021/jz401532q.
- [81] Z. Liu *et al.*, « Ultrafast Control of Excitonic Rashba Fine Structure by Phonon Coherence in the Metal Halide Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, n° 15, p. 157401, avr. 2020, doi: 10.1103/PhysRevLett.124.157401.
- [82] K. Frohna *et al.*, « Inversion symmetry and bulk Rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 1829, mai 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04212-w.
- [83] K. T. Munson, E. R. Kennehan, G. S. Doucette, et J. B. Asbury, « Dynamic Disorder Dominates Delocalization, Transport, and Recombination in Halide Perovskites », *Chem*, vol. 4, n° 12, p. 2826-2843, déc. 2018, doi: 10.1016/j.chempr.2018.09.001.
- [84] J. V. Passarelli *et al.*, « Tunable exciton binding energy in 2D hybrid layered perovskites through donor–acceptor interactions within the organic layer », *Nat. Chem.*, vol. 12, n° 8, p. 672-682, août 2020, doi: 10.1038/s41557-020-0488-2.
- [85] Q. Chen *et al.*, « Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications », *Nano Today*, vol. 10, n° 3, Art. n° 3, juin 2015, doi: 10.1016/j.nantod.2015.04.009.
- [86] Q. L. Yang, H. X. Deng, S. H. Wei, S. S. Li, et J. W. Luo, « Materials design principles towards high hole mobility learning from an abnormally low hole mobility of silicon », *arXiv:2011.02262 [cond-mat, physics:physics]*, nov. 2020, Consulté le: juin 21, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://arxiv.org/abs/2011.02262>

- [87] J. Li *et al.*, « Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13910-y.
- [88] X. Li, F. Zhang, H. He, J. J. Berry, K. Zhu, et T. Xu, « On-device lead sequestration for perovskite solar cells », *Nature*, vol. 578, n° 7796, p. 555-558, 2020, doi: 10.1038/s41586-020-2001-x.
- [89] G. Grancini *et al.*, « One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering », *Nature Communications*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, juin 2017, doi: 10.1038/ncomms15684.
- [90] M. De Bastiani *et al.*, « Toward Stable Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Photovoltaics: A Six-Month Outdoor Performance Study in a Hot and Humid Climate », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 8, p. 2944-2951, août 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.1c01018.
- [91] R. Cheacharoen *et al.*, « Encapsulating perovskite solar cells to withstand damp heat and thermal cycling », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 2, n° 11, p. 2398-2406, oct. 2018, doi: 10.1039/C8SE00250A.
- [92] H. Kim *et al.*, « Enhanced Stability of MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells using Poly(p-chloro-xylylene) Encapsulation », *Scientific Reports*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, oct. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-51945-9.
- [93] F. Matteocci *et al.*, « Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells », *Nano Energy*, vol. 30, p. 162-172, déc. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.09.041.
- [94] W. S. Subhani, K. Wang, M. Du, et S. F. Liu, « Goldschmidt-rule-deviated perovskite CsPbI<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> by barium substitution for efficient solar cells », *Nano Energy*, vol. 61, p. 165-172, juill. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.04.066.
- [95] Y. Hu *et al.*, « Bismuth Incorporation Stabilized  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> for Fully Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Letters*, vol. 2, n° 10, Art. n° 10, oct. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00508.
- [96] C. F. J. Lau *et al.*, « Strontium-Doped Low-Temperature-Processed CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Letters*, vol. 2, n° 10, Art. n° 10, oct. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00751.
- [97] Z. Guo *et al.*, « Niobium Incorporation into CsPbI<sub>2</sub>Br for Stable and Efficient All-Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n° 22, Art. n° 22, juin 2019, doi: 10.1021/acsaami.9b03622.
- [98] M. Wang, K. Deng, L. Meng, et L. Li, « Bifunctional Ytterbium (III) Chloride Driven Low-Temperature Synthesis of Stable  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> for High-Efficiency Inorganic Perovskite Solar Cells », *Small Methods*, p. 1900652, nov. 2019, doi: 10.1002/smt.201900652.
- [99] T. Ozturk, E. Akman, A. E. Shalan, et S. Akin, « Composition engineering of operationally stable CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with a record efficiency over 17% », *Nano Energy*, vol. 87, p. 106157, sept. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106157.
- [100] J. K. Nam *et al.*, « Potassium Incorporation for Enhanced Performance and Stability of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Solar Cells », *Nano Letters*, vol. 17, n° 3, Art. n° 3, mars 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b00050.
- [101] K.-L. Wang *et al.*, « Tailored Phase Transformation of CsPbI<sub>2</sub>Br Films by Copper(II) Bromide for High-Performance All-Inorganic Perovskite Solar Cells », *Nano Letters*, vol. 19, n° 8, Art. n° 8, août 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b01553.
- [102] J. Liang *et al.*, « Defect-Engineering-Enabled High-Efficiency All-Inorganic Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials*, p. 1903448, nov. 2019, doi: 10.1002/adma.201903448.

- [103] F. Yang *et al.*, « All-Inorganic CsPb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>I<sub>2</sub>Br Perovskite with Enhanced Phase Stability and Photovoltaic Performance », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, n° 39, Art. n° 39, sept. 2018, doi: 10.1002/anie.201807270.
- [104] X. Tan *et al.*, « Enhancing the optical, morphological and electronic properties of the solution-processed CsPbI<sub>2</sub>Br films by Li doping for efficient carbon-based perovskite solar cells », *Applied Surface Science*, vol. 499, p. 143990, janv. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143990.
- [105] S. Chen *et al.*, « Lattice reconstruction of La-incorporated CsPbI<sub>2</sub>Br with suppressed phase transition for air-processed all-inorganic perovskite solar cells », *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, doi: 10.1039/C9TC05736F.
- [106] A. K. Jena, A. Kulkarni, Y. Sanehira, M. Ikegami, et T. Miyasaka, « Stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> in Ambient Room Temperature Conditions by Incorporating Eu into CsPbI<sub>3</sub> », *Chemistry of Materials*, vol. 30, n° 19, Art. n° 19, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01808.
- [107] M. Kim *et al.*, « Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells », *Joule*, vol. 3, n° 9, p. 2179-2192, sept. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.06.014.
- [108] F. Zheng *et al.*, « Revealing the Role of Methylammonium Chloride for Improving the Performance of 2D Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 23, p. 25980-25990, juin 2020, doi: 10.1021/acsami.0c05714.
- [109] Z. Yao, W. Zhao, S. Chen, Z. Jin, et S. (Frank) Liu, « Mn Doping CsPbI<sub>3</sub> Film Towards High-Efficiency Solar Cell », *ACS Appl. Energy Mater.*, mai 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b02468.
- [110] L. Mao, C. C. Stoumpos, et M. G. Kanatzidis, « Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, n° 3, p. 1171-1190, janv. 2019, doi: 10.1021/jacs.8b10851.
- [111] M. Yuan *et al.*, « Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes », *Nature Nanotechnology*, vol. 11, n° 10, Art. n° 10, oct. 2016, doi: 10.1038/nnano.2016.110.
- [112] Y. Jiang *et al.*, « Reduced-Dimensional  $\alpha$ -CsPbX<sub>3</sub> Perovskites for Efficient and Stable Photovoltaics », *Joule*, vol. 2, n° 7, Art. n° 7, juill. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.004.
- [113] J.-F. Liao, H.-S. Rao, B.-X. Chen, D.-B. Kuang, et C.-Y. Su, « Dimension engineering on cesium lead iodide for efficient and stable perovskite solar cells », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n° 5, Art. n° 5, 2017, doi: 10.1039/C6TA09582H.
- [114] J.-W. Lee *et al.*, « 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells », *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05454-4.
- [115] J.-C. Blancon *et al.*, « Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites », *Science*, vol. 355, n° 6331, Art. n° 6331, mars 2017, doi: 10.1126/science.aal4211.
- [116] C. M. M. Soe *et al.*, « Structural and thermodynamic limits of layer thickness in 2D halide perovskites », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, n° 1, Art. n° 1, janv. 2019, doi: 10.1073/pnas.1811006115.
- [117] C. Katan, N. Mercier, et J. Even, « Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors », *Chemical Reviews*, vol. 119, 5, p. 3140-3192, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00417.
- [118] Y. Zheng, X. Yang, R. Su, P. Wu, Q. Gong, et R. Zhu, « High-Performance CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>3-x</sub> All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Efficiency over 18% via Spontaneous Interfacial Manipulation », *Advanced Functional Materials*, p. 2000457, mars 2020, doi: 10.1002/adfm.202000457.

- [119] J. Hu *et al.*, « Synthetic control over orientational degeneracy of spacer cations enhances solar cell efficiency in two-dimensional perovskites », *Nature Communications*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08980-x.
- [120] Z. Wang, Q. Lin, F. Chmiel, N. Sakai, L. Herz, et H. Snaith, « Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites », *Nature Energy*, vol. 2, p. 17135, août 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.135.
- [121] Y. Lv *et al.*, « Hexylammonium Iodide Derived Two-Dimensional Perovskite as Interfacial Passivation Layer in Efficient Two-Dimensional/Three-Dimensional Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 1, p. 698-705, janv. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b17930.
- [122] J. Kim *et al.*, « An Aromatic Diamine Molecule as the A-Site Solute for Highly Durable and Efficient Perovskite Solar Cells », *Small Methods*, vol. 3, n° 1, p. 1800361, 2019, doi: 10.1002/smt.201800361.
- [123] A. Shpatz Dayan, B.-E. Cohen, S. Aharon, C. Tenailleau, M. Wierzbowska, et L. Etgar, « Enhancing Stability and Photostability of CsPbI<sub>3</sub> by Reducing Its Dimensionality », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 21, p. 8017-8024, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03709.
- [124] W. Ke *et al.*, « Efficient Lead-Free Solar Cells Based on Hollow {en}MASnI<sub>3</sub> Perovskites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n° 41, p. 14800-14806, oct. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b09018.
- [125] W. Ke *et al.*, « Enhanced photovoltaic performance and stability with a new type of hollow 3D perovskite {en}FASnI<sub>3</sub> », *Science Advances*, vol. 3, n° 8, p. e1701293, août 2017, doi: 10.1126/sciadv.1701293.
- [126] A. Leblanc, N. Mercier, M. Allain, J. Dittmer, V. Fernandez, et T. Pauporté, « Lead- and Iodide-Deficient (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> (d-MAPI): The Bridge between 2D and 3D Hybrid Perovskites », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, n° 50, p. 16067-16072, 2017, doi: 10.1002/anie.201710021.
- [127] A. Leblanc *et al.*, « Enhanced Stability and Band Gap Tuning of  $\alpha$ -[HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PbI<sub>3</sub> Hybrid Perovskite by Large Cation Integration », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 23, p. 20743-20751, juin 2019, doi: 10.1021/acsami.9b00210.
- [128] I. Spanopoulos *et al.*, « Unraveling the Chemical Nature of the 3D “Hollow” Hybrid Halide Perovskites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 17, p. 5728-5742, mai 2018, doi: 10.1021/jacs.8b01034.
- [129] J. Li *et al.*, « Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, All-Inorganic Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Mixed Halide Perovskite with Optoelectronic Response », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n° 35, Art. n° 35, sept. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b06046.
- [130] J. Li *et al.*, « Air-Stable Direct Bandgap Perovskite Semiconductors: All-Inorganic Tin-Based Heteroleptic Halides A<sub>x</sub>SnCl<sub>y</sub>I<sub>z</sub> (A = Cs, Rb) », *Chemistry of Materials*, vol. 30, n° 14, Art. n° 14, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02232.
- [131] L.-Y. Pan, Y.-F. Ding, Z.-L. Yu, Q. Wan, B. Liu, et M.-Q. Cai, « Layer-dependent optoelectronic property for all-inorganic two-dimensional mixed halide perovskite Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with a Ruddlesden–Popper structure », *Journal of Power Sources*, vol. 451, p. 227732, mars 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227732.
- [132] Z. Xu, M. Chen, et S. F. Liu, « Layer-Dependent Ultrahigh-Mobility Transport Properties in All-Inorganic Two-Dimensional Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub>SnI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Perovskites », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 45, p. 27978-27985, nov. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b09512.

- [133] Q. A. Akkerman *et al.*, « Fully Inorganic Ruddlesden–Popper Double Cl–I and Triple Cl–Br–I Lead Halide Perovskite Nanocrystals », *Chemistry of Materials*, vol. 31, n° 6, Art. n° 6, mars 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00489.
- [134] X. Li *et al.*, « Light-induced phase transition and photochromism in all-inorganic two-dimensional Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> perovskite », *Sci. China Mater.*, avr. 2020, doi: 10.1007/s40843-020-1290-y.
- [135] P. Acharyya, K. Maji, K. Kundu, et K. Biswas, « 2D Nanoplates and Scaled-Up Bulk Polycrystals of Ruddlesden–Popper Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for Optoelectronic Applications », *ACS Applied Nano Materials*, vol. XXXX, déc. 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b02439.
- [136] A. Dutta, R. K. Behera, S. Deb, S. Baitalik, et N. Pradhan, « Doping Mn(II) in All-Inorganic Ruddlesden–Popper Phase of Tetragonal Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> Perovskite Nanoplatelets », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, n° 8, Art. n° 8, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b00738.
- [137] H.-S. Kim et N.-G. Park, « Importance of tailoring lattice strain in halide perovskite crystals », *NPG Asia Materials*, vol. 12, n° 1, Art. n° 1, déc. 2020, doi: 10.1038/s41427-020-00265-w.
- [138] W. Hui *et al.*, « In situ observation of  $\delta$  phase suppression by lattice strain in all-inorganic perovskite solar cells », *Nano Energy*, vol. 73, p. 104803, juill. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104803.
- [139] J. A. Steele *et al.*, « Thermal unequilibrium of strained black CsPbI<sub>3</sub> thin films », *Science*, vol. 365, n° 6454, p. 679-684, août 2019, doi: 10.1126/science.aax3878.
- [140] A. Leineweber, T. Gressmann, M. Nikolussi, et E. J. Mittemeijer, « The *hkl* dependences of microstrain and of macrostress-induced macrostrain; a comparison for intrinsically extremely anisotropic cementite, Fe<sub>3</sub>C », *Z. Kristallogr. Suppl.*, vol. 2009, n° 30, p. 103-108, sept. 2009, doi: 10.1524/zksu.2009.0015.
- [141] C. Zhu *et al.*, « Strain engineering in perovskite solar cells and its impacts on carrier dynamics », *Nature Communications*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, févr. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08507-4.
- [142] P. Liu, N. Han, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, et Z. Shao, « High-Quality Ruddlesden–Popper Perovskite Film Formation for High-Performance Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 33, n° 10, p. 2002582, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202002582>.
- [143] S. Chen *et al.*, « Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: Upward or downward? », *Science Advances*, vol. 7, n° 4, p. eabb2412, janv. 2021, doi: 10.1126/sciadv.abb2412.
- [144] D.-J. Xue *et al.*, « Regulating strain in perovskite thin films through charge-transport layers », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, mars 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15338-1.
- [145] M. Afsari, A. Boochani, et M. Hantezadeh, « Electronic, optical and elastic properties of cubic perovskite CsPbI<sub>3</sub>: Using first principles study », *Optik*, vol. 127, n° 23, p. 11433-11443, déc. 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.09.013.
- [146] J. Zhao *et al.*, « Strained hybrid perovskite thin films and their impact on the intrinsic stability of perovskite solar cells », *Science Advances*, vol. 3, n° 11, p. eaao5616, nov. 2017, doi: 10.1126/sciadv.aao5616.
- [147] G. Kim, H. Min, K. S. Lee, D. Y. Lee, S. M. Yoon, et S. I. Seok, « Impact of strain relaxation on performance of  $\alpha$ -formamidinium lead iodide perovskite solar cells », *Science*, vol. 370, n° 6512, p. 108-112, oct. 2020, doi: 10.1126/science.abc4417.



---

## Chapitre 2

-

## Méthodes de synthèse et de caractérisation

---



1) Méthodes de synthèse .....	74
a) Produits chimiques .....	74
b) Broyage planétaire .....	75
c) Spin-coating.....	76
1. Solutions pour spin-coating.....	76
2. Lavage des substrats .....	78
3. Dépôts par spin-coating sous air ambiant .....	78
4. Dépôts sous flux d'azote.....	81
5. Fabrication de dispositifs photovoltaïques.....	81
d) Croissance de monocristaux.....	83
2) Techniques de caractérisations .....	85
a) Diffractométrie des rayons X.....	85
1. Diffraction sur poudres à température ambiante – Configuration Bragg-Brentano .....	85
2. Diffraction in-situ en température.....	86
3. Diffraction sur monocristal .....	87
4. Diffraction avec berceau et détecteur plan pour l'analyse de contraintes et de texture .....	88
b) Affinements structuraux par la méthode de Rietveld – logiciel FullProf .....	94
c) Profilomètre mécanique.....	94
d) Microscopie électronique à balayage .....	94
e) Spectroscopie de fluorescence des rayons X.....	95
f) Spectroscopie UV-Visible-PIR.....	95
g) Caractérisations photo-électriques .....	95
h) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	97
i) Mesures d'angle de contact de goutte.....	98
j) Photoluminescence.....	98
Références.....	100

## 1) Méthodes de synthèse

## a) Produits chimiques

Tous les produits chimiques mentionnés dans le Tableau 1 ont été utilisés directement sans purification supplémentaire.

Tableau 1 Référence CAS et pureté des produits chimiques utilisés.

Nom	CAS	Formule	Pureté	Fournisseur
Iodure de formamidinium (FAI)	879643-71-7	CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> I	>90%	GreatCell-Solar Materials
Iodure de Césium	7789-17-5	CsI	99,9%	Sigma-Aldrich
Chlorure de Césium	7647-17-8	CsCl	99,5%	Merck Millipore
Iodure de Plomb	10101-63-0	PbI <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich
Bromure de Plomb	10031-22-8	PbBr <sub>2</sub>	98%	Alfa Aesar
Chlorure de Plomb	7758-95-4	PbCl <sub>2</sub>	98%	Sigma Aldrich
Chlorure de Bismuth	7787-60-2	BiCl <sub>3</sub>	98%	Sigma Aldrich
Bromure d'Indium	13465-09-3	InBr <sub>3</sub>	99%	Sigma Aldrich
Iodure de Gallium	13450-91-4	GaI <sub>3</sub>	99,99%	Sigma Aldrich
Chlorure de Chrome	10025-73-7	CrCl <sub>3</sub>	99%	Sigma Aldrich
Spiro-OMeTAD	207739-72-8	C <sub>8</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	99%	Sigma Aldrich
4-tert-butylpyridine	3978-81-2	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	96%	Sigma Aldrich
Li-TFSI	90076-65-6	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NLiSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	99,95%	Sigma Aldrich
Zinc métallique	7440-66-6	Zn	-	Sigma Aldrich
DMSO	67-68-5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	99%	Sigma Aldrich
DMF	68-12-2	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99,8%	Sigma Aldrich
Iso-propanol	67-63-0	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	99,7%	Sigma Aldrich
Acide chlorhydrique	7647-01-0	HCl	37%	Sigma Aldrich
Chlorobenzène	108-90-7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	99,8%	Sigma Aldrich
Acétonitrile	75-05-8	CH <sub>3</sub> CN	99,8%	Sigma Aldrich
Diethyl ether	60-29-7	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	>99,5%	Sigma Aldrich

SnO <sub>2</sub> colloïdal	18282-10-5	SnO <sub>2</sub>	15% massique dans H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar
Acétone	67-64-1	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	99,5%	Sigma Aldrich
Ethanol	64-17-5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	99,5%	Sigma Aldrich

## b) Broyage planétaire

Le broyeur planétaire est un dispositif rotatif contenant deux axes de rotation simultanés et inversés. Cette configuration assure un mélange homogène des poudres et apporte une énergie suffisante pour la mécanosynthèse. L'appareil RETSCH PM 100 (voir Figure 1) est utilisé avec un bol de broyage de 50 mL en alumine solidement fixé sur la platine du broyeur (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et contenant 9 billes de broyage en alumine de diamètre 10 mm.



Figure 1 Photographie du dispositif de broyage planétaire.

Le bol est placé de manière excentrique à la platine rotative du broyeur planétaire. Un contrepois réglable permet d'assurer l'équilibrage du dispositif pour que celui-ci reste centré et n'entre pas en vibration. La platine tourne dans le sens contraire au bol de broyage avec un rapport 1 : 2. Les billes de broyage sont ainsi projetées de part et d'autre du bol, de manière aléatoire par le phénomène de la force de Coriolis. A l'intérieur du bol, cette projection génère une friction entre les billes, le bol de broyage et les précurseurs sous forme pulvérulente. Le dispositif est mis en rotation à une vitesse et pour un temps donné qui dépendent de la pureté recherchée pour la mécanosynthèse. L'utilisation d'un solvant lors du broyage permet d'homogénéiser le mélange et évite qu'une partie de la poudre accolée aux parois du bol ne réagisse pas. Les particules obtenues sont alors généralement de taille inférieure à 0,1 µm. Par voie sèche, la granulométrie des poudres obtenues sera plutôt de l'ordre du micromètre.

### **Préparation de $Cs_2Pb_{1-x}Bi_xCl_2I_2$**

Pour la préparation de poudre de  $Cs_2PbCl_2I_2$  (phase « 2D »), 3,46 mmol de CsI et 1,73 mmol de  $PbCl_2$  sont placés dans un mortier en agate et broyés manuellement pendant 10 minutes. Le mélange est ensuite placé dans le bol de broyage en présence des 10 billes et le tout est mis en rotation durant 1 heure à 350 rpm. La poudre est ensuite récupérée à l'aide d'un pinceau sur les parois du bol, re-broyée manuellement durant 10 minutes et traitée à nouveau avec la même procédure. Le broyage est répété jusqu'à 3 fois consécutives pour obtenir un composé pur, caractérisé par la disparition complète des pics de diffraction des précurseurs en diffraction des rayons X. Pour les échantillons contenant 5, 10 et 15% de bismuth en substitution du plomb, respectivement 0,0865, 0,1730 et 0,2595 mmol de précurseur de  $BiCl_3$  sont substitués au précurseur de plomb ( $PbCl_2$ ) lors des pesées.

### c) Spin-coating

#### 1. Solutions pour spin-coating

Le dépôt de films minces de la phase pérovskite ou de la structure « 2D » par *spin-coating* s'effectue en dissolvant les précurseurs dans un solvant organique afin d'obtenir une solution homogène. Celle-ci est déposée par *spin-coating* sur un substrat qui est ensuite traité thermiquement pour obtenir un film compact.

### **Préparation de solutions de $Cs_2Pb_{1-x}Bi_xCl_2I_2$**

La solution est préparée sous air dans 1 mL de DMSO où les précurseurs sont placés en proportions stœchiométriques. Pour  $Cs_2PbCl_2I_2$ , 1 mmol de  $PbCl_2$  et 2 mmol de CsI sont pesés et placés dans un pilulier. La solution est agitée durant au moins deux heures à température ambiante puis est filtrée sur filtre en PTFE de 0,45  $\mu m$ . La concentration de la solution ainsi obtenue est de 0,64M alors que la concentration visée était de 1M. Une partie des précurseurs reste insoluble. Cette voie est choisie car elle permet de travailler à une concentration supérieure à 0,5M, proche du minimum nécessaire pour obtenir des films d'épaisseur supérieure à 200 nm. Pour les solutions contenant 5, 10 et 15% de bismuth en substitution du plomb, 0,05, 0,10 et 0,15 mmol de  $BiCl_3$  sont substitués au précurseur de  $PbCl_2$  lors des pesées.

### **Préparation de solutions de $CsPbI_3$ et $CsPbI_2Br$**

Pour  $CsPbI_3$ , 1 mmol de CsI et 1 mmol de  $PbI_2$  sont placés un pilulier avec 1 mL de DMSO. Pour  $CsPbI_2Br$ , 1 mmol de CsI, 0,5 mmol de  $PbI_2$  et 0,5 mmol de  $PbBr_2$  sont placés dans un pilulier avec 1 mL de DMSO. Pour les dépôts réalisés sur FTO/ $SnO_2$ , la concentration de la solution de

CsPbI<sub>2</sub>Br est augmentée à 1,4M en pesant 1,4 mmol de CsI, 0,7 mmol de PbI<sub>2</sub> et 0,7 mmol de PbBr<sub>2</sub> dans 1 mL de DMSO. La solution est ensuite agitée durant au moins deux heures à température ambiante puis filtrée sur filtre en PTFE de 0,45 µm. La concentration de la solution ainsi obtenue est celle visée au départ car les précurseurs sont totalement dissous.

### ***Préparation de solutions de CsPbI<sub>3</sub>/2D et CsPbI<sub>2</sub>Br/2D***

Pour les solutions de mix 3D/2D, la phase 2D est ajoutée à hauteur de 7,5% par rapport à la phase 3D, soit 0,075 mol pour 1 mL de solution. Pour cela, 0,105 mmol de CsCl et 0,075 mmol de PbI<sub>2</sub> sont ajoutés aux solutions de CsPbI<sub>3</sub> et CsPbI<sub>2</sub>Br à 1M dont la préparation est décrite ci-dessus. La solution est agitée au minimum pendant deux heures à température ambiante, puis filtrée sur filtre en PTFE de 0,45 µm. Une concentration de 1M de phase 3D et de 0,075M de phase 2D est ainsi obtenue dans la même solution, les précurseurs étant totalement dissous.

### ***Préparation de solutions de CsPb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>I<sub>2</sub>Br/2D***

Les solutions du mélange 3D/2D avec indium sont réalisées en substituant partiellement le PbBr<sub>2</sub> dans la solution de CsPbI<sub>2</sub>Br/2D. Pour obtenir 5, 10 et 15% visés d'indium dans CsPb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>I<sub>2</sub>Br, 0,05, 0,10 et 0,15 mmol de InBr<sub>3</sub> sont ajoutées tandis que la même quantité molaire de PbBr<sub>2</sub> est retirée. La solution est agitée deux heures au minimum à température ambiante et filtrée sur filtre en PTFE de 0,45 µm. Une concentration de 1M de phase 3D et de 0,075M de phase 2D est ainsi obtenue dans la même solution.

### ***Préparation de solutions de SnO<sub>2</sub>***

1 mL de solution commerciale de SnO<sub>2</sub> colloïdal à 15% massique dans l'eau (Alfa Aesar) est mélangé à 10 µL d'isopropanol. Le mélange est placé sous agitation dans un pilulier pendant 1 heure à température ambiante. Avant utilisation, la solution est filtrée sur filtre PTFE 0,45 µm.

### ***Préparation de solutions de Spiro-OMeTAD***

En boîte à gants au laboratoire XLIM, 106 mg de Li-TFSI sont dissous dans 200 µL d'acétonitrile. 73,2 mg de Spiro-OMeTAD sont dissous dans 1 mL de chlorobenzène. 17,5 µL de solution de Li-TFSI et 28,8 µL de 4-tert-Butylpyridine sont ajoutés dans la solution de Spiro. Avant utilisation, la solution est filtrée sur filtre PTFE 0,45 µm. La solution est préparée 2 à 3 jours avant la fabrication des dispositifs photovoltaïques.

### 2. Lavage des substrats

La préparation des substrats de FTO (ou ITO) est une étape cruciale pour l'obtention de films minces homogènes et compacts. Pour cela, des substrats de 1 x 1 cm sont utilisés. Une marque est réalisée sur le côté verre afin de repérer le côté conducteur par la suite. Une série de lavages chimiques est réalisée sous ultrasons successivement dans l'acétone puis dans l'éthanol, durant 15 minutes chacun. Pour finir, les substrats sont traités à l'UV-ozone durant 25 minutes pour obtenir une surface activée avec une tension de surface réduite, qui permet un faible angle de mouillabilité de la solution sur le substrat. L'importance de ce traitement UV-Ozone est primordiale et est systématiquement utilisé pour permettre une bonne adhérence du film liquide lors du *spin-coating*.

### 3. Dépôts par spin-coating sous air ambiant

Le *spin-coater* (ou système d'enduction centrifuge) est constitué d'une enceinte fermée avec un couvercle étanche contenant une platine rotative pouvant atteindre des vitesses de l'ordre de 6000 rpm (voir Figure 2). La technique consiste à placer un substrat sur la platine rotative, sous laquelle un orifice permet de réaliser un vide primaire pour maintenir le substrat en place lors de la mise en rotation. Un liquide est déposé sur le substrat puis la platine est mise en rotation. Après cette étape réalisée à une vitesse, une accélération et un temps donnés, une couche liquide très fine de la solution est obtenue. Pour cristalliser cette couche, le solvant est généralement évaporé par un traitement thermique à basse température ( $T < 300^{\circ}\text{C}$ ). Ce procédé est simple à mettre en œuvre car il nécessite peu de matériel et permet de déposer des films sur des substrats de faibles dimensions. Lors de ces travaux, les dépôts ont été réalisés sous conditions normales et soumis à l'humidité ambiante (sauf lorsque le flux d'azote est incrémenté au procédé, voir partie 1) c) 4) de ce chapitre). Pour obtenir des films minces de qualité de matériaux sensibles tels que les pérovskites halogénées, les conditions de dépôts ont été optimisées en affinant certains des paramètres de dépôt.



Figure 2 Photographie du spin-coater SPS Spin 150.

L'ensemble des facteurs jugés déterminants sont résumés sur le Tableau 2. Trois éléments principaux sont ainsi mis en avant : le substrat, la solution déposée et les paramètres propres au *spin-coating*. L'épaisseur de la couche déposée est ainsi modulable en fonction de la vitesse et de l'accélération du dépôt. D'autres facteurs interviennent dans la qualité et l'épaisseur du dépôt, notamment dans la préparation de la solution déposée : la quantité déposée, la concentration ou encore la viscosité de la solution. Le type de solvant utilisé influence également la cristallinité et la morphologie des films minces. Le solvant doit être suffisamment volatil pour pouvoir être évaporé facilement après recuit pour l'obtention d'un film mince compact.

Tableau 2 Résumé des paramètres à affiner pour optimiser le procédé de dépôt de films minces par *spin-coating*.

Substrat	Solution	Spin-coating
Type (FTO, FTO/SnO <sub>2</sub> , ITO)	Solvant(s)	Une étape/Séquentiel
Dimensions	Concentration	Anti-solvant
Lavage (Chimique, UV-O)	Température	Vitesse/Accélération/Temps
	Volume	Atmosphère/Humidité
	Pureté des précurseurs	Température/Temps recuit

Une étape supplémentaire utilisant un « anti-solvant » (ou non-solvant) est fréquemment ajoutée pour le dépôt de films minces de pérovskite. Cette étape consiste à introduire un solvant apolaire ne dissolvant pas la pérovskite, comme le chlorobenzène ou le diéthylether, quelques secondes avant la fin du dépôt, pendant la rotation. Cet anti-solvant doit être miscible avec le solvant de la pérovskite afin de l'entraîner avec lui lors de son éjection du substrat. Il permet de pré-cristalliser le dépôt, d'obtenir une meilleure morphologie et généralement une plus grande taille de grains [1]. Cependant, cette étape qui est dynamique est sujette à des problèmes de reproductibilité ; elle est dépendante de l'opérateur et de la vitesse d'introduction de l'anti-solvant, qui sont des facteurs très délicats à contrôler manuellement [2]. Bien que ces paramètres soient déjà largement étudiés dans la littérature, chaque combinaison est différente. Dès lors que la composition de la pérovskite, la taille de substrat ou les conditions atmosphériques de dépôt sont modifiées, la qualité des films varie de manière significative. L'étape d'introduction de l'anti-solvant ne sera pas utilisée pour la préparation de films minces de pérovskites inorganiques.

### ***Dépôt de $CsPbI_xBr_{3-x}$ et $CsPbI_xBr_{3-x}/2D$***

Les solutions de la phase pérovskite préparées sont déposées sous air ou sous flux d'azote, à 3000 rpm durant 30 s avec une accélération de 1000 rpm/s sur le substrat de FTO (ou ITO ou FTO/SnO<sub>2</sub>) préalablement traité à l'UV-Ozone durant 25 minutes. Le substrat est finalement traité thermiquement à 50°C/2 min, 140°C/5 min et 300°C/10 min, pour obtenir une couche compacte et cristallisée d'environ 300 nm d'épaisseur. Pour les traitements thermiques dits « flash », le substrat est traité directement à la température donnée pendant une dizaine de secondes et est rapidement retiré de la plaque chauffante.

### ***Dépôt de $FA_{0,85}Cs_{0,15}Pb(I_{0,85}Br_{0,15})_3$***

Pour la pérovskite hybride préparée au laboratoire XLIM, la solution a été déposée en boîte à gants à 4000 rpm durant 30 s avec une accélération de 2000 rpm/s, puis 500 µL de diethyl ether sont rapidement ajoutés au centre du substrat, 10 secondes avant la fin de la rotation. Le film a ensuite été immédiatement traité à 100°C pendant 5 minutes puis à 150°C pendant 15 minutes. Les traitements thermiques ne dépassent pas 150°C pour les phases hybrides, car celles-ci sont plus sensibles à la température que leurs homologues inorganiques supportant des températures de l'ordre de 300°C.

### 4. Dépôts sous flux d'azote

En s'inspirant de travaux de la littérature, le montage présenté sur la Figure 3 a été réalisé pour le traitement thermique des substrats sous flux d'azote [3]–[5]. Un tuyau flexible connecté au réseau d'azote centralisé du laboratoire ( $N_2$  pureté grade 4.5) est acheminé au-dessus de la plaque chauffante à l'aide d'une pointe métallique de section circulaire (diamètre = 5 mm) fixée à 5 mm de la plaque chauffante (Figure 3). Un débit constant d'azote est soufflé sur le substrat pendant l'étape de traitement thermique et permet de recréer une atmosphère inerte sur le substrat ( $[H_2O]$  et  $[O_2] < 5$  ppm). Une pression de 1 bar en sortie correspond à un débit de 0,5 L/s et une vitesse de 23 m/s avec le réseau de gaz centralisé du CIRIMAT. Les traitements thermiques sont effectués à 50°C pendant 2 minutes puis à 140°C pendant 5 minutes et enfin 300°C pendant 10 minutes pour former une microstructure homogène avec des grains interconnectés.

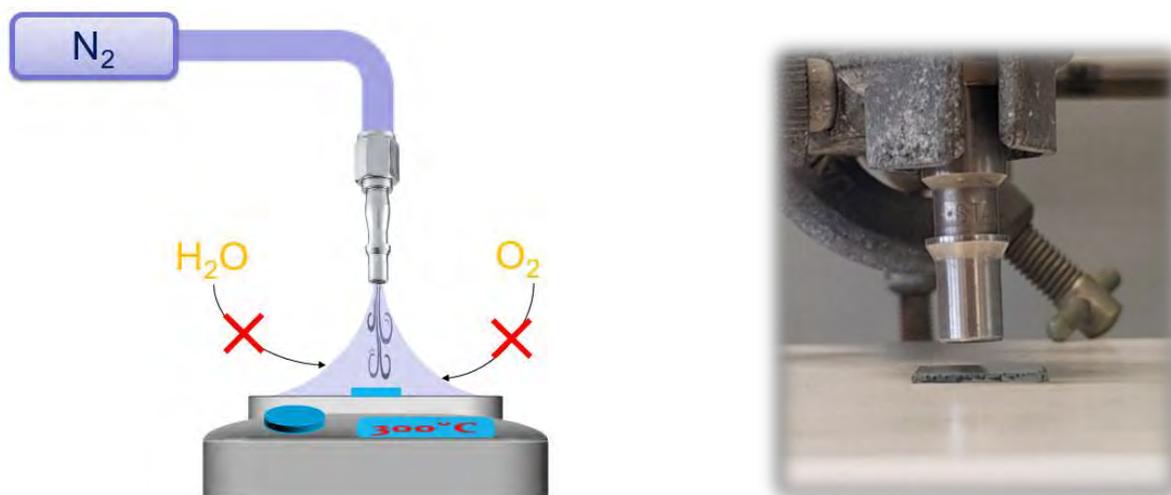


Figure 3 Photographies et schéma simplifié du dispositif de traitement thermique sous flux d'azote.

### 5. Fabrication de dispositifs photovoltaïques

La fabrication de dispositifs photovoltaïques a été réalisée en collaboration avec l'équipe RF-ELITE du laboratoire XLIM de Limoges, d'après les travaux de thèse de K. Sekar dans l'équipe de J. Bouclé [6].

#### Substrats commerciaux de FTO et ITO

Les substrats *ITO sol 30* fabriqués par PVD (80 nm et 25-35 Ohm) et *FTO AGC 80* fabriqués par CVD (80 nm et 70-90 Ohm) ont été fournis par la compagnie SOLEMS S.A. Pour les cellules solaires, le FTO sera systématiquement privilégié car il permet un bon alignement des bandes

électroniques avec la phase pérovskite et possède une meilleure stabilité thermique, contrairement à l'ITO dont la conductivité est réduite après traitement thermique [7].

### Dépôt de SnO<sub>2</sub> colloïdal

La solution de SnO<sub>2</sub> préparée 1 à 2 heures auparavant est déposée sous air, sur le substrat de verre conducteur par *spin-coating* à 4000 rpm pendant 30 s avec une accélération de 2000 rpm/s. Le substrat est ensuite recuit à 150°C pendant 30 minutes. Le dépôt de SnO<sub>2</sub> est alors gravé en utilisant un coton-tige imbibé d'eau dé-ionisée pour réaliser les contacts sans court-circuit. La taille des particules de la suspension commerciale est de l'ordre de 3 à 12 nm.

### Dépôt de la couche de pérovskite

La couche de pérovskite est déposée de la même manière que les dépôts décrits dans la partie précédente. Le dépôt de pérovskite est ensuite gravé en utilisant un coton-tige imbibé du même solvant que la pérovskite (DMF : DMSO où DMSO) afin de réaliser les contacts sans court-circuit.

### Dépôt de Spiro-OMeTAD

La solution de Spiro-OMeTAD est préparée environ 3 jours à l'avance et conservée sous boîte à gant. Elle est ensuite déposée sous air ambiant à 3000 rpm pendant 30 s avec une accélération de 2000 rpm/s sur le substrat Verre/FTO/SnO<sub>2</sub>/Pérovskite. Le dépôt de pérovskite est ensuite gravé en utilisant un coton-tige imbibé de chlorobenzène afin de réaliser les contacts sans court-circuit.

### Dépôt de l'électrode d'or

Pour compléter le dispositif, les films sont directement transférés dans un évaporateur sous vide poussé (à une pression de 10<sup>-6</sup> mbar) où une électrode en or d'une épaisseur de 100 nm est déposée par évaporation thermique. La couche est déposée à 0,1 nm/s pour les 10 premiers nanomètres afin de ne pas dégrader le dispositif, puis à 1 nm/s jusqu'à 100 nm. La languette d'or obtenue sur le substrat a une géométrie contrôlée par un masque métallique placé sur la cellule avant le dépôt d'or. La couche active du dispositif recouvre ainsi une surface de 0,2 cm<sup>2</sup>. Le schéma du dispositif complet obtenu par ce procédé est représenté sur la Figure 4.

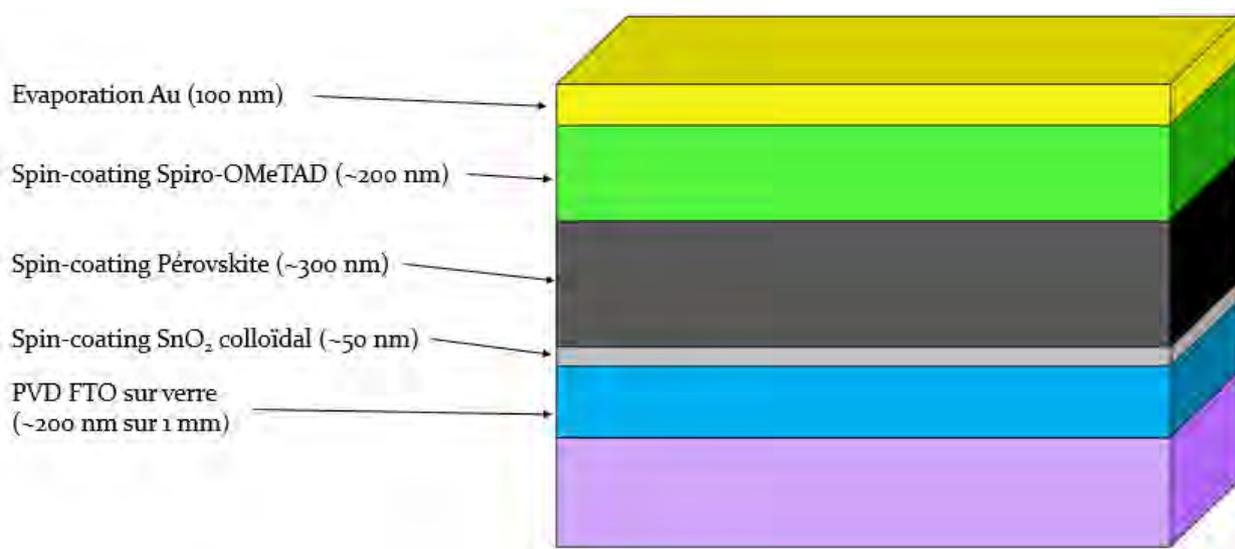


Figure 4 Schéma détaillé d'une cellule solaire à base de pérovskite.

### d) Croissance de monocristaux

La méthode développée dans ces travaux de thèse consiste à exploiter la tendance hygroscopique naturelle du DMSO pour obtenir des monocristaux par cristallisation assistée par diffusion de vapeur de non-solvant (Anti-solvent Vapor assisted Crystallization method, AVC), comme observé sur la Figure 5. Le DMSO permet d'obtenir des solutions de pérovskites à concentrations très élevées, généralement inatteignables avec n'importe quel autre solvant. Cependant, si celui-ci contient de l'eau, la solubilité de ces composés chute drastiquement [8].

Ainsi, en travaillant avec des solutions saturées de sels précurseurs de pérovskite et en les plaçant dans des tubes ouverts et exposés à un flux d'air (sous sorbonne), le DMSO va naturellement capturer l'humidité ambiante de l'air sur quelques jours. Au laboratoire, celle-ci varie typiquement entre 20 et 40% mais n'est pas strictement contrôlée. La diffusion de l'eau dans le DMSO réduit progressivement la solubilité de la pérovskite et favorise l'apparition de germes cristallins en seulement quelques jours, le changement de couleur d'une solution avant et après germination est visible sur la Figure 6. Des germes cristallins sont observables au fond du vial après quelques jours de croissance, tandis que la couleur de la solution est passée du jaune clair à une couleur ambrée.

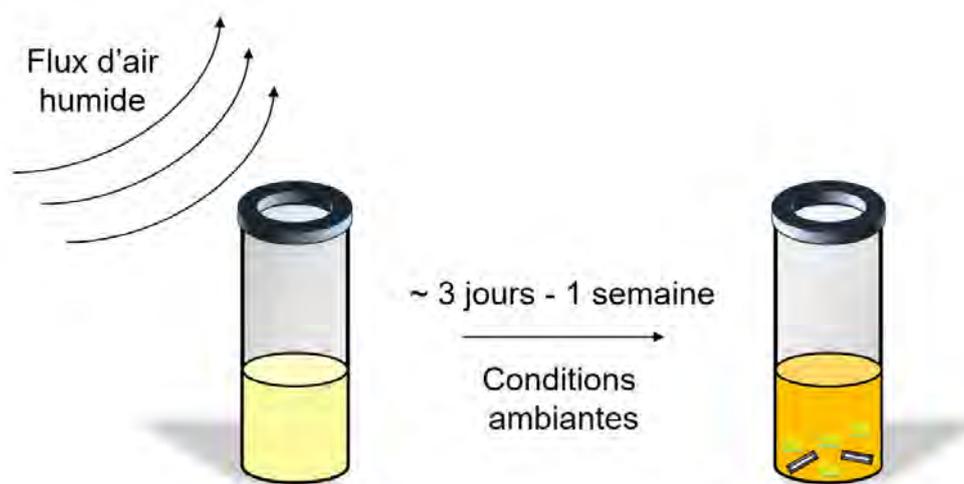


Figure 5 Schéma du procédé de croissance de monocristaux dans le DMSO par la méthode AVC modifiée.



Figure 6 Photographie d'une solution de phase 2D avant et après germination.

### **Préparation de solutions de $Cs_2Pb_{1-x}M_xCl_2I_2$**

La solution est préparée sous air dans 1 mL de DMSO où sont placés les précurseurs en proportions stœchiométriques. Pour  $Cs_2PbCl_2I_2$ , 1 mmol de  $PbCl_2$  et 2 mmol de  $CsI$  sont pesés et placés dans un pilulier. La solution est agitée durant au moins deux heures à température ambiante puis elle est filtrée sur filtre en PTFE de 0,45  $\mu m$ . La concentration de la solution ainsi obtenue est de 0,64M alors que la concentration visée était de 1M. Au bout de quelques jours seulement, des germes cristallins apparaissent au fond du pilulier. Les cristaux sont ainsi laissés pour croissance pendant 1 à 2 semaines suivant la taille des cristaux souhaités. Pour obtenir de gros monocristaux, il est possible de sélectionner un germe sans inclusion et de le placer dans une nouvelle solution filtrée afin d'éviter la superposition de plusieurs monocristaux sur un même germe. Pour les solutions contenant 5% d'ions calculés en substitution du plomb ( $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  et  $Bi^{3+}$ ), 0,05 mmol de  $PbCl_2$  sont substitués par le précurseur lors de la pesée.

## 2) Techniques de caractérisations

### a) Diffractométrie des rayons X

#### 1. Diffraction sur poudres à température ambiante – Configuration Bragg-Brentano

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation cristalline non-destructrice permettant d'identifier qualitativement et quantitativement les propriétés structurales de matériaux cristallisés. Cet outil permet aussi de mesurer les tailles de cristallites, l'orientation cristalline ainsi que les contraintes aussi bien pour des massifs, des poudres ou des films minces. La loi de Bragg définit les plans en conditions de diffraction lorsque :  $2 * d_{khl} * \sin(\theta) = n * \lambda$ . Ce phénomène est basé sur la diffusion élastique des photons sans perte d'énergie, qui donnent lieu à des interférences constructives formant les pics de diffraction. Pour satisfaire la loi de Bragg, le rayonnement utilisé doit posséder une longueur d'onde comparable à la distance interréticulaire sondée, de l'ordre de quelques angströms. Il est ainsi possible de remonter aux paramètres de mailles et au système cristallin de l'échantillon. Les mesures par diffraction des rayons X sur poudres et films minces ont été effectuées sur l'appareil BRUKER AXS D4 Endeavor avec une source de rayons X de cuivre ( $K_{\alpha 1} = 1,541 \text{ \AA}$  et  $K_{\alpha 2} = 1,543 \text{ \AA}$ ) et équipé d'un détecteur BRUKER LynxEye. La configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  est utilisée en routine à l'ambiante avec des scans réalisés sur une plage en  $2\theta$  de 8 à  $100^\circ$  et avec un pas de  $0,011^\circ$  (voir Figure 7). Tous les scans durent environ 15 minutes. Dans d'autres configurations où l'échantillon est fixe et où la source et le détecteur sont en mouvement lors de la mesure, il s'agit alors de configuration  $\theta$ - $\theta$ .

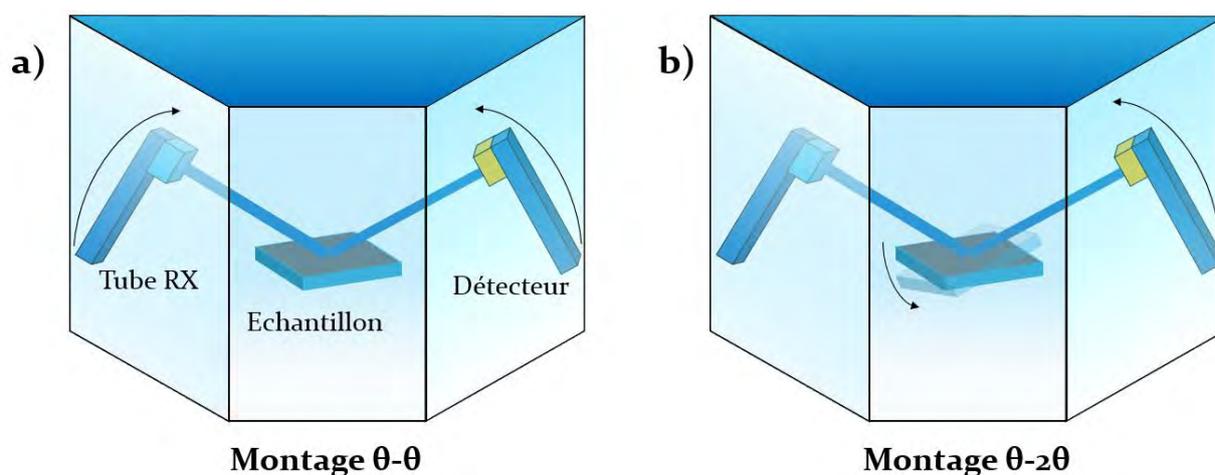


Figure 7 Schémas de dispositifs de diffraction des rayons X en configurations Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  et  $\theta$ - $2\theta$ .

### 2. Diffraction in-situ en température

Les dépôts par *spin-coating* ont été réalisés sur ITO et sur FTO/SnO<sub>2</sub> pour obtenir des films d'environ 300 nm d'épaisseur. Les films minces fraîchement déposés ont été directement placés dans la chambre de DRX (en moins de 2 minutes). Tous les dépôts ont été réalisés sous air en conditions ambiantes de laboratoire à 20°C et 20-40 % d'humidité relative. Les analyses par diffraction des rayons X in-situ en température ont été réalisées sur un appareil BRUKER AXS D8-ADVANCE équipé d'une source de rayons X au cuivre (comme précédemment) et d'un détecteur BRUKER LynxEye. La configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  a été utilisée sur une plage  $2\theta$  de 9 à 52° avec un pas de 0,016° (échantillon fixe). Chaque analyse, d'une durée d'environ 14 minutes, est réalisée sur une faible plage en  $2$ -theta afin d'éviter que des transformations de phases ne s'opèrent au cours d'une analyse. La chambre haute température Anton Paar HTK 1200N équipée de fenêtres en Kapton a permis de contrôler la température du substrat ainsi que l'atmosphère utilisée (flux d'azote ou air avec un débit de  $\sim 1$  mL/s) (voir Figure 8). Une rampe de 0,5°C/s a été utilisée entre 30 et 320°C, en montée et en descente en température, afin de laisser au système le temps de se stabiliser lors des différentes transformations de phases. Le positionnement de l'échantillon a été calibré au préalable en Z et avec la courbe de basculement (*rocking curve*) afin de centrer précisément le film mince au centre du goniomètre. Le décalage en « Z » dû à la dilatation de la canne de positionnement de l'échantillon a été corrigé par une droite de calibration effectuée en montée en température sur le dispositif à vide.

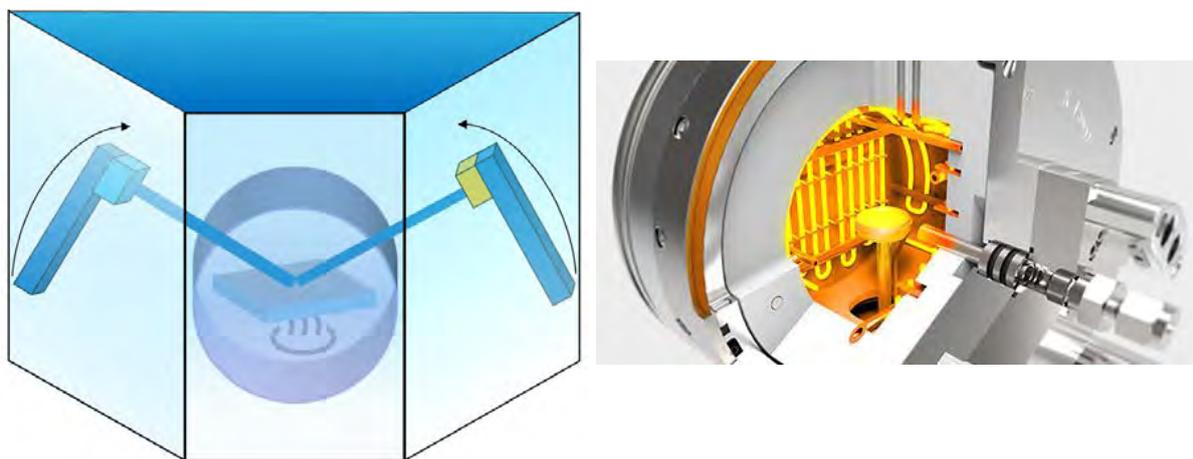


Figure 8 Schéma de la diffraction des rayons X in-situ avec la chambre à atmosphère et température contrôlées en configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  (gauche) et photographie de la chambre haute température Anton Paar HTK 1200N [9].

### 3. Diffraction sur monocristal

Les analyses par diffraction sur monocristal ont été réalisées en collaboration avec Sonia Mallet-Ladeira à l'Institut de Chimie de Toulouse (ICT) sur l'appareil BRÜKER D8-VENTURE 4 cercles équipé d'un tube scellé avec une source de molybdène et un monochromateur Triumph, un détecteur Photon III-14 (mode mixte) ainsi que d'un dispositif de mesures basses températures refroidi à l'azote liquide Cryostream 700Plus – Oxford Cryosystems permettant de réaliser les mesures entre 80 et 500K (voir Figure 9). Un germe cristallin est découpé de manière à obtenir un monocristal sans défaut/inclusion d'environ 100  $\mu\text{m}$ . Celui-ci est monté sur une pointe MiTeGen qui est réglée au centre du goniomètre, de manière à conserver la même position spatiale lors de la rotation des cercles et d'avoir le même volume diffractant quelles que soient les rotations effectuées. Le cristal est refroidi par un flux d'azote liquide à 193K ( $-80^\circ\text{C}$ ) pendant la mesure. Les acquisitions sont réalisées avec un temps d'acquisition de 10 s/image sur toute la gamme angulaire en  $\phi$  et en  $\Omega$  afin de couvrir toute la sphère d'Ewald de diffraction. Le détecteur est également déplacé par rapport à l'axe centré sur le monocristal pour permettre des mouvements en  $2\theta$  et agrandir la plage angulaire mesurée. De plus, le détecteur peut être éloigné/rapproché du monocristal afin d'optimiser la résolution de la mesure (voir schéma et cliché de diffraction à la Figure 9).

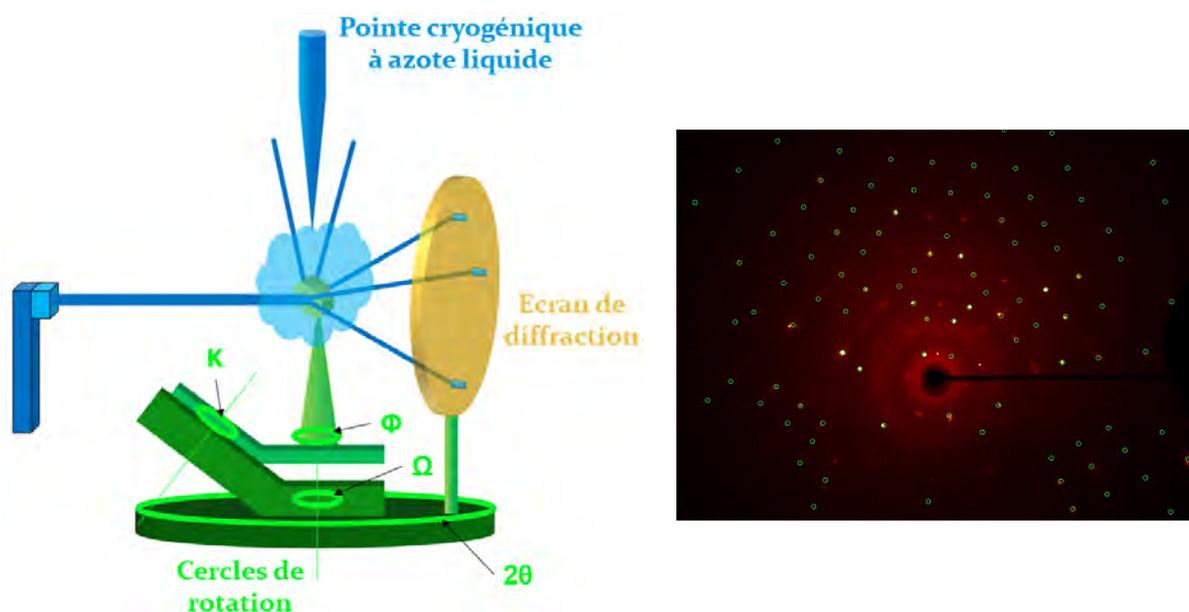


Figure 9 Schéma du dispositif de diffraction des rayons X « 4 cercles » sur monocristal (à gauche) et image de diffraction (à droite).

Le logiciel Brüker APEX est utilisé pour rechercher la maille cristalline. Les indices de Miller et les intensités sont ainsi extraits dans un fichier à partir des clichés de diffraction de rayons X. Un fichier instruction est ensuite utilisé sur SHELX pour affiner l'agitation thermique, les

positions atomiques, la composition chimique estimée ainsi que la densité électronique. L'indicateur d'affinement  $R$  permet de traduire l'écart entre les valeurs affinées et expérimentales [10], [11].

### 4. Diffraction avec berceau et détecteur plan pour l'analyse de contraintes et de texture

La diffraction des rayons X avec berceau et détecteur plan a été réalisée en collaboration avec Nicolas Ratel-Ramond au laboratoire CEMES de Toulouse. L'appareil BRÜKER D8 DISCOVER possède une micro-source au cobalt Incoatec avec une taille de faisceau réglable (de 1 mm dans notre cas), un berceau Chi-Phi et une platine de positionnement XYZ réglable à l'aide d'un laser et d'une caméra optique (voir Figure 10). Cet appareil est équipé d'un détecteur 2D possédant une ouverture angulaire supérieure à  $30^\circ$  à 20 cm de l'échantillon. La position du détecteur est calibrée avec un échantillon standard de corindon et une grille est utilisée pour corriger les distorsions spatiales dues à la planéité du détecteur. Une correction de l'homogénéité de réponse des pixels du détecteur est effectuée à l'aide d'un échantillon fluorescent.

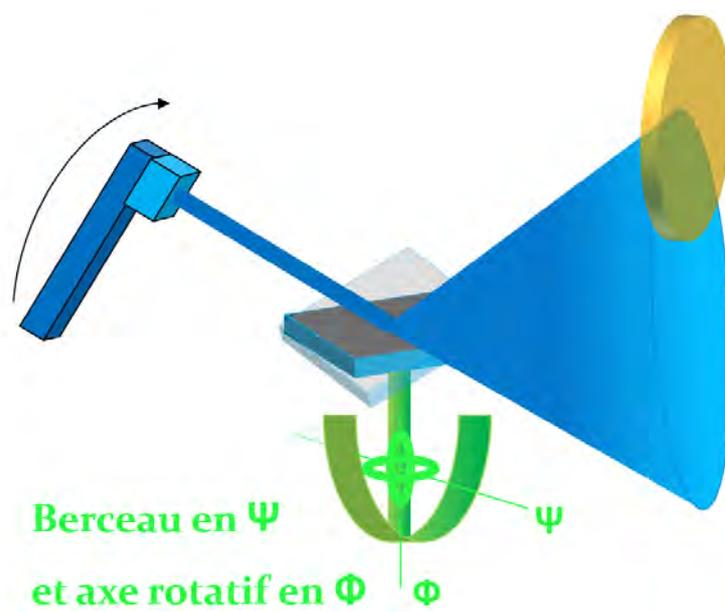


Figure 10 Schéma du dispositif de diffraction des rayons X avec berceau et axe de rotation en Z.

Cette géométrie permet d'analyser les contraintes et la texture des échantillons en analysant la diffraction obtenue pour différentes orientations ( $\phi$ ,  $\psi$ ), avec  $\psi$  l'angle entre la normale au substrat et la verticale, et  $\phi$  l'angle autour de l'axe de rotation perpendiculaire au substrat. Trois types de contraintes sont à différencier : les contraintes de 1<sup>er</sup> ordre qui traduisent des macro-déformations (calculées sur l'ensemble des grains), les contraintes de 2<sup>e</sup> ordre qui traduisent des déformations intermédiaires (calculées sur un grain) et les contraintes de 3<sup>e</sup> ordre, aussi

appelées micro-contraintes (calculées à l'échelle atomique sur les lacunes et dislocations). Dans ces travaux, nous nous concentrerons sur l'étude des contraintes de 1<sup>er</sup> et 3<sup>e</sup> ordres. Ces différentes contributions des contraintes sont schématisées sur la Figure 11.

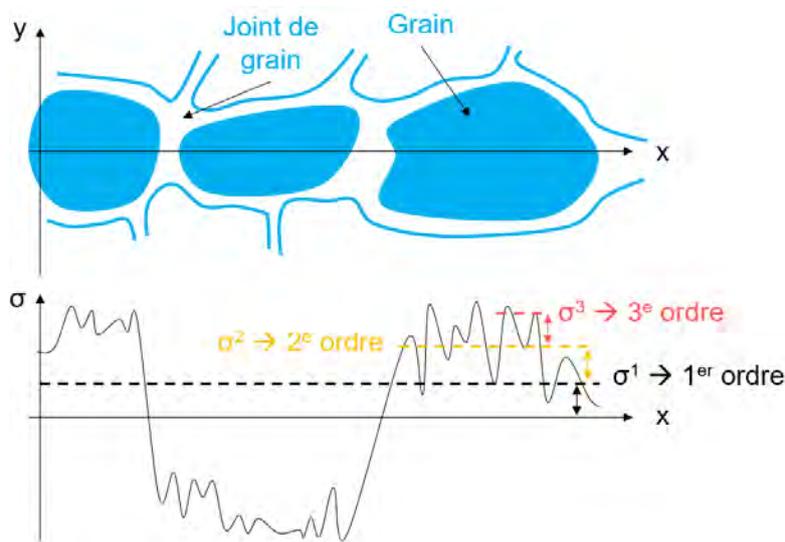


Figure 11 Contraintes résiduelles de 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> ordre dans un matériau polycristallin (D'après Macherauch et ses coll. [12]).

### a) Détermination des macro-contraintes par la méthode des $\sin^2(\psi)$ (ordre 1)

Les macro-contraintes traduisent la présence de déformations dites de 1<sup>er</sup> ordre, moyennées à grande échelle sur tous les grains frappés par les rayons X. Elles sont fréquentes dans les couches minces lorsque deux matériaux qui possèdent des coefficients de dilatation thermique différents sont déposés l'un sur l'autre. Ces analyses concernent les films minces obtenus sous air (sans flux d'azote) et qui présentent une orientation relativement isotrope (peu d'orientation préférentielle), permettant d'observer un cône de diffraction continu pour toutes les valeurs de  $\psi$  (voir Figure 12).

Les mesures sont réalisées avec un angle d'incidence de  $17^\circ$  ( $2\theta = 34^\circ$ ) sur une plage en  $2\theta$  de  $20$  à  $48^\circ$ , pour des orientations en  $\phi$  de  $0$ ,  $45$  et  $90^\circ$ , et une plage en  $\psi$  de  $0$  à  $60^\circ$  sur le plan de diffraction (220) de la phase CsPbI<sub>2</sub>Br. Le temps d'intégration de chaque orientation est de 300 s/image. En analysant le cône de diffraction obtenu, il est possible de déterminer les macro-déformations qui traduisent l'évolution de la position des pics en  $2\theta$  en fonction de l'angle  $\psi$ .

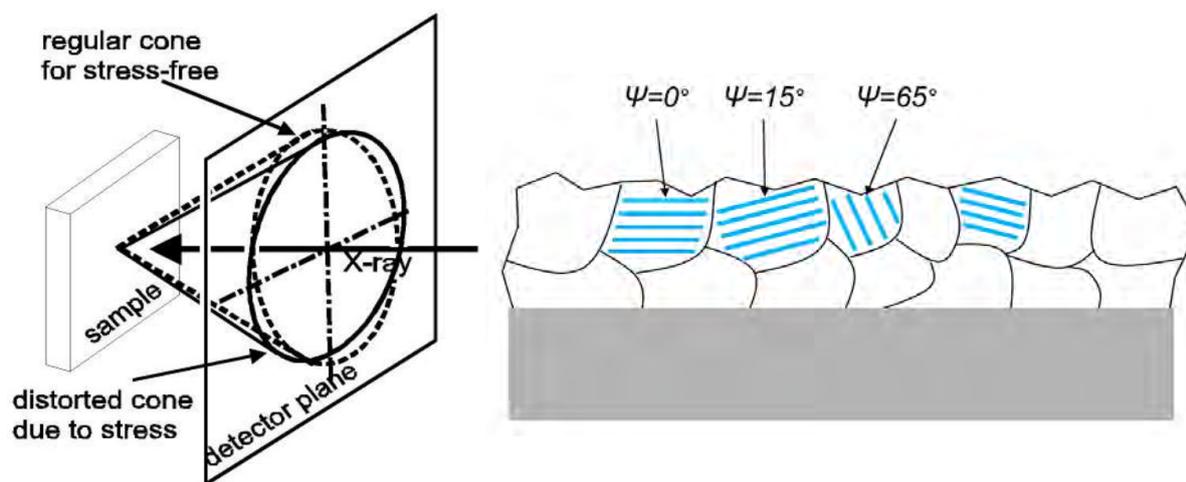


Figure 12 Schéma d'un film mince contenant des contraintes de traction dans le plan [13].

Pour  $\psi = 0^\circ$ , les plans observés sont parallèles à la surface du substrat, et lorsque la valeur de  $\psi$  augmente, les plans obliques sont analysés (voir Figure 12). La relation existante entre l'angle  $\psi$  et les contraintes a été introduite pour la première fois par Macherauch en 1961 [14], [15] :

$$\varepsilon^{\text{hkl}}_{\psi\phi} = [0,5 S^{\text{hkl}}_2 * \sin^2(\psi) * \langle \sigma^s_{\parallel} \rangle * \cos^2(\psi)] + (S^{\text{hkl}}_1 * \langle \sigma^s_{\parallel} \rangle)$$

Avec  $S_1$  et  $S_2$  les constantes élastiques radio-cristallographiques pour le plan (hkl) considéré qui dépendent du module d'Young et du coefficient de Poisson du matériau,  $\sigma^s_{\parallel}$  la contrainte principale dans le plan du substrat,  $\varepsilon$  la déformation cristalline du plan (hkl) considéré et  $\psi$  l'angle d'inclinaison entre la verticale et la normale au substrat.

La déformation cristalline est donc directement proportionnelle à la pente en traçant l'évolution de  $\varepsilon = \Delta d/d$  en fonction de  $\sin^2(\psi)$ . La contrainte principale  $\sigma^s_{\parallel}$  est de traction si la pente est négative et de compression si elle est positive. Elle est mesurée pour une seule famille de plans (hkl). La Figure 12 schématise également l'augmentation de la distance interréticulaire observée sur une famille de plans lors de la présence de macro-contraintes en traction dans le plan parallèle au substrat. Les distances interréticulaires des plans (de même famille) orientés à  $65^\circ$  par rapport à la normale au substrat sont plus grandes que pour les plans parallèles au substrat. Les plans obliques sont en effet d'autant plus soumis à ces contraintes de traction qu'ils se rapprochent de la valeur de  $\psi$  de  $90^\circ$  où les plans subissent la composante de traction maximale.

### b) Détermination des micro-contraintes par la méthode de Williamson-Hall (ordre 3)

Ces analyses concernent les films minces obtenus sous flux d'azote qui présentent une orientation fortement anisotrope. Les micro-contraintes d'ordre 3 correspondent à des défauts

cristallins tels que les lacunes ou dislocations, induisant un élargissement des pics de diffraction. Afin de déterminer les variations de la largeur à mi-hauteur sur les films texturés, en ayant une information sur des pics correspondant à différentes familles de plans (et différentes orientations), des analyses sont réalisées en mode dynamique. Pour cela, la platine sur laquelle est placé l'échantillon est mise en mouvement pendant la mesure de diffraction afin de faire varier les angles en  $\psi$  à une vitesse de  $5^\circ/\text{minute}$  entre  $-30$  et  $+60^\circ$  et en  $\phi$  à  $360^\circ/\text{minute}$  entre  $0$  et  $360^\circ$  (voir Figure 14). Les clichés de diffraction sont capturés durant 20 minutes chacun.

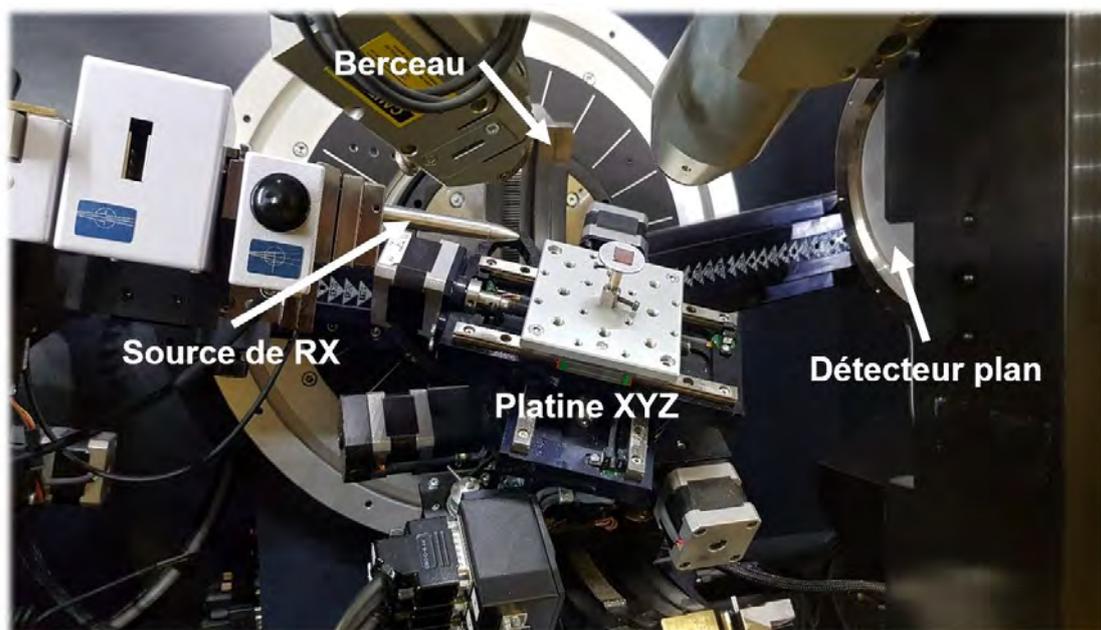


Figure 13 Photographie du dispositif de diffraction des rayons X en mode dynamique en  $\psi$  et en  $\phi$  des films texturés et la détermination des micro-contraintes de Williamson-Hall.

L'élargissement des pics d'un diffractogramme aux rayons X comporte 3 contributions : une provenant de l'instrument et deux provenant de l'échantillon (voir Figure 14).

Une contribution provenant de la taille des cristallites est décrite par la relation de Debye-Scherrer simplifiée dans le cas de cristallites sphériques :

$$FWHM_{D-S} = \frac{k * \lambda}{\tau * \cos(\theta)}$$

Avec  $k$  le facteur de correction (égal à 0,9),  $\lambda$  la longueur d'onde (en nm),  $\tau$  la taille des cristallites et  $\theta$  l'angle de diffraction.

Une contribution induite par les micro-déformations est décrite par la relation de Stokes-Wilson :

$$FWHM_{S-W} = \frac{\Delta d}{d} * 2 * \tan(\theta)$$

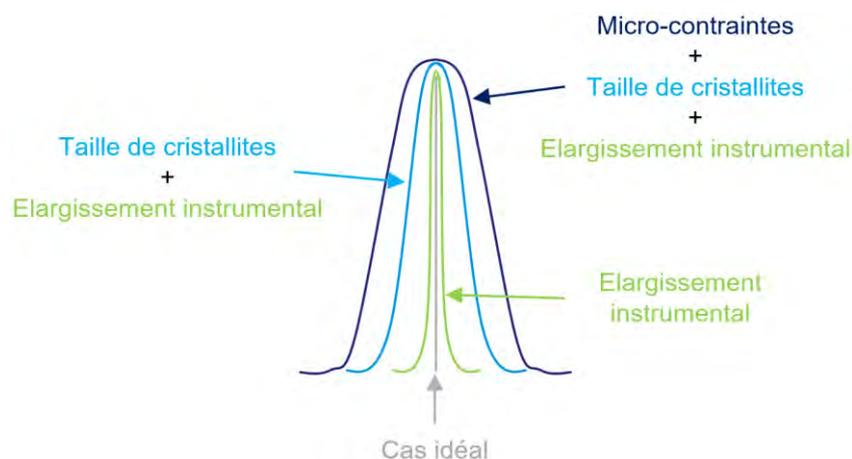


Figure 14 Schéma représentant les différentes contributions de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

L'élargissement instrumental est calculé à partir d'un échantillon standard de LaB<sub>6</sub>. La méthode de Williamson-Hall permet de déconvoluer les deux contributions de l'échantillon dans le calcul de la largeur à mi-hauteur totale, après correction de l'élargissement dû à la partie instrumentale :

$$FWHM_{Total} * \cos(\theta) = \frac{\Delta d}{d} * 2 * \sin(\theta) + \frac{k * \lambda}{\tau}$$

En traçant  $FWHM_{Total} = f(\sin(\theta))$ , la pente ( $\frac{\Delta d}{d} * 2$ ) permet de déterminer les micro-contraintes (contraintes de 3<sup>e</sup> ordre), et l'ordonnée à l'origine ( $\frac{k * \lambda}{\tau}$ ) de calculer la taille des cristallites  $\tau$ .

### c) Détermination de la texture des films minces

Ces analyses concernent les films minces obtenus avec flux d'azote et qui présentent donc une orientation fortement anisotrope. Les mesures sont réalisées sur une plage  $2\theta$  de 12 à 40° (angle d'incidence fixé à 13°). Cette plage permet de mesurer les figures de pôle des plans (110), (200) et (122) de la phase CsPbI<sub>2</sub>Br. Une image est mesurée pour toutes les orientations ( $\psi$ ,  $\phi$ ) de l'échantillon afin de couvrir l'ensemble de la figure de pôle : tous les 5° en  $\phi$  entre 0 et 360° et tous les 20° en  $\psi$  entre 0 et 60°. Le temps d'acquisition est de 150 s par orientation. Dans une seconde étape de traitement des données, les images sont intégrées à l'aide d'un secteur angulaire (curseur rouge) centré sur la largeur totale du pic en  $2\theta$  (voir Figure 15).

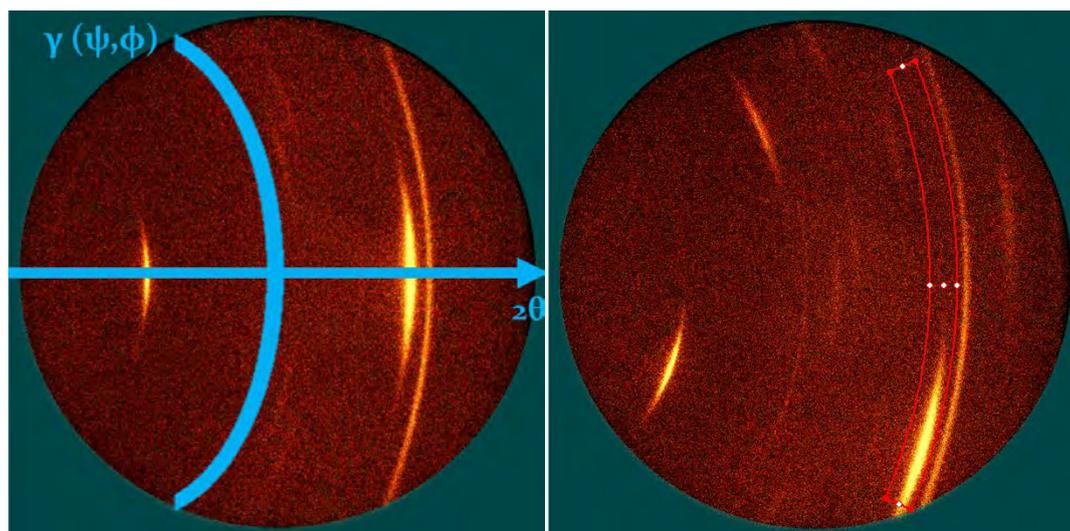


Figure 15 Clichés de diffraction obtenus pour un échantillon texturé sans et avec curseur d'intégration utilisé pour obtenir la figure de pôle.

Cette étape permet de reconstruire les figures de pôle pour un plan (hkl) donné. Les figures de pôle sont utilisées pour discuter de l'orientation préférentielle entre un substrat et une couche mince déposée sur celui-ci (voir Figure 16 pour la lecture des figures de pôle).

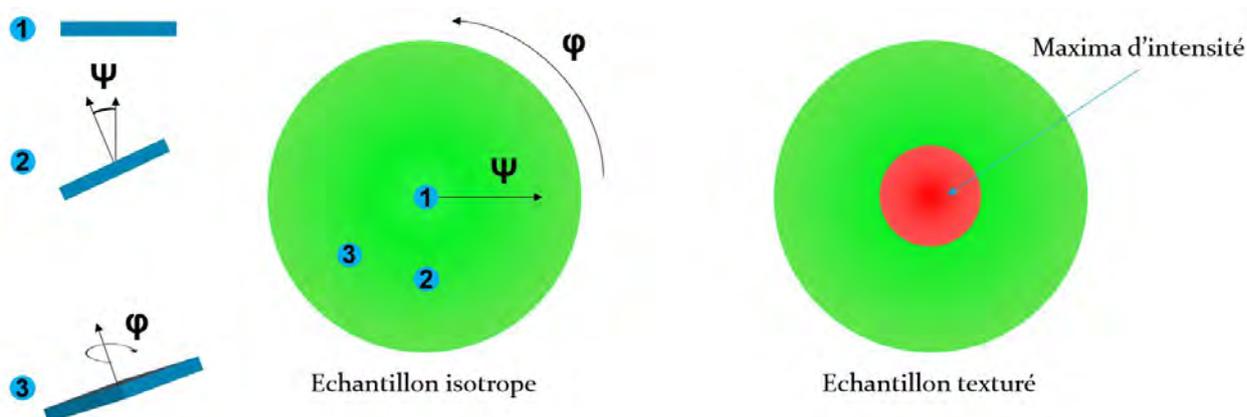


Figure 16 Figures de pôle caractéristiques d'échantillon isotrope et texturé.

La distribution de l'intensité diffractée est mesurée sur une surface courbe à équidistance du substrat. Le pôle est le centre de la figure pour des angles  $\psi = \phi = 0^\circ$ . Dans le cas d'un échantillon non-texturé (isotrope), la figure de pôle est de couleur homogène. Dans le cas des échantillons texturés, des maxima d'intensité (pôles) sont observés pour une position  $(\psi, \phi)$  particulière, qui correspondent à une orientation préférentielle de l'échantillon pour laquelle la diffraction est plus intense. La figure de pôle est tracée par projection de la sphère de diffraction à l'aide du logiciel Diffrac-Texture.

### b) Affinements structuraux par la méthode de Rietveld – logiciel FullProf

Pour les poudres obtenues par broyage planétaire, des affinements de Rietveld complets ont été réalisés à partir du logiciel FullProf Suite [16]. Cette technique permet non seulement de déterminer les paramètres de maille et le groupe d'espace mais aussi les types d'atomes et leurs positions. Le bruit de fond a été déterminé manuellement pour chaque diffractogramme. En utilisant les groupes d'espace, positions atomiques et paramètres de maille définis par ailleurs pour les composés de base, les paramètres issus des diffractogrammes de rayons X ont pu être affinés pour obtenir des informations comme le décalage angulaire, l'asymétrie, ou le facteur d'agitation isotrope B. Les scans affinés sont réalisés à partir d'analyses sur une large gamme angulaire en  $2\theta$ , typiquement de 8 à 100°.

Les films minces présentent tous une orientation plus ou moins anisotrope, il n'est donc pas possible d'affiner correctement les positions atomiques et de réaliser des affinements de structure complets (Rietveld). Pour ces dépôts, les affinements ont donc été réalisés en mode « *pattern matching* » ou corrélation de modèle, toujours à l'aide du logiciel FullProf. Ce mode permet de déterminer les paramètres de maille ainsi que le groupe d'espace et les variables U, V et W de la formule de Cagliotti pour décrire les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction, sans tenir compte des intensités. Le décalage en zéro a également été affiné et corrigé pour compenser la dilatation thermique du porte-substrat (décalage toujours inférieur à 0,01°). Les pics du substrat d'ITO, dont la dilatation thermique est faible, ont pu être affinés en parallèle pour chaque échantillon afin de servir de référence pour le décalage en zéro.

### c) Profilomètre mécanique

L'appareil VEECO Dektat 3030ST, équipé d'une pointe métallique interchangeable a été utilisé afin de mesurer l'épaisseur des couches minces. Pour cela, une rayure d'une dizaine de microns a été réalisée sur le substrat à l'aide d'une pointe métallique fine. La hauteur de la marche a été moyennée sur 10 mesures, réalisées avec une force de 10 mN sur un intervalle de 500  $\mu\text{m}$ , pour obtenir l'épaisseur moyenne de la marche.

### d) Microscopie électronique à balayage

Pour les images à faible grandissement ( $< \times 10\,000$ ), l'appareil VEGA3-Tescan, équipé d'une source d'électron à filament de tungstène ainsi que d'un détecteur EDX Brüker, a été utilisé. Les

tensions utilisées sur ce microscope et pour l'analyse des pérovskites sont de l'ordre de 30 kV avec un courant de faisceau de l'ordre de 10 pA ainsi qu'un détecteur d'électron secondaire.

La microstructure fine ( $> \times 100\ 000$ ) et les coupes transversales ont été réalisées sur l'appareil FEI HELIOS 600i double faisceau FEG / FIB (Focused Ion Beam) équipé d'un canon à électrons à émission de champ, ainsi que d'une source de jet ionique à ions gallium. Cet appareil permet d'usiner les couches minces afin de pouvoir observer les différentes couches constituant les cellules solaires et de déterminer précisément leurs épaisseurs.

### e) Spectroscopie de fluorescence des rayons X

Les mesures de fluorescence des rayons X ont été réalisées sous air ambiant sur l'appareil BRUKER S2 Ranger équipé d'une source de rayons X au Palladium permettant d'analyser tous les éléments chimiques entre Na ( $Z=11$ ) et U ( $Z=92$ ).

### f) Spectroscopie UV-Visible-PIR

Les mesures Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge ont été réalisées sur l'appareil AGILENT UV-VIS-NIR CARY 5000 sur une plage de longueurs d'onde de 300 à 1000 nm. L'appareil est équipé d'une sphère d'intégration (Transmittance/Réflectance adaptable) et permet de déterminer l'absorbance optique d'échantillons sous forme de couches minces et de poudres.

### g) Caractérisations photo-électriques

Les caractéristiques  $I(V)$  des dispositifs ont été mesurées en conditions ambiantes et sans encapsulations sur l'appareil Keithley 2400 à l'aide d'un simulateur solaire NEWPORT 1600W équipé d'un filtre à spectre solaire AM<sub>1,5G</sub>. Les mesures ont été réalisées selon les conditions standardisées IEC 60904-9 avec une irradianance de 100 mW/cm<sup>2</sup> calibrée à l'aide d'un étalon de Silicium monocristallin. Les scans ont été réalisés à une vitesse de 100 mV/s avec une surface active de cellule de 0,2 cm<sup>2</sup>. Le circuit équivalent de la cellule solaire est représenté sur la Figure 17. Les courants obtenus présentent une surestimation ou une sous-estimation due à un écart spectral entre la référence AM<sub>1,5G</sub> et le simulateur solaire utilisé, bien que la puissance du flux lumineux incident soit calculée précisément à 100 mW/m<sup>2</sup>. Les valeurs de courant collecté peuvent ainsi présenter des écarts importants avec la réalité et doivent être interprétées avec précaution. L'erreur réalisée est cependant reproductible et permet de comparer les résultats entre différents échantillons.

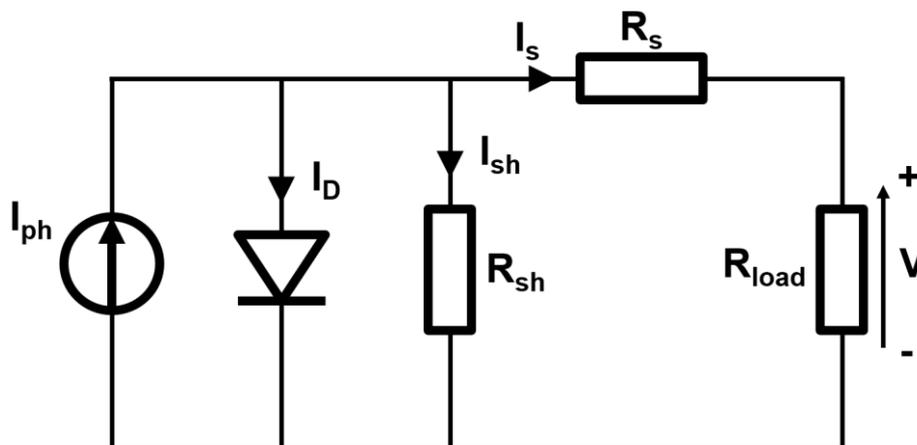


Figure 17 Schéma électrique représentant le circuit équivalent de la cellule solaire.

Il associe une source de courant connectée en parallèle à une diode et une résistance « shunt », ainsi que d'une résistance « série » qui représente la résistance interne de la cellule. La résistance « load » est très faible relativement à  $R_s$  et  $R_{sh}$  et permet de collecter le courant généré par la cellule.

Dans la cellule solaire et d'après la loi des nœuds (loi de Kirchoff), le courant  $I_s$  collecté sur la cellule lors de l'absorption de lumière est égal à :

$$I_s = I_{ph} - I_D - I_{sh} ,$$

$$\text{et} \quad I_s = I_{ph} - I_0 * \exp\left(\frac{q(V+R_s I_s)}{kT} - 1\right) - \frac{(V+R_s I_s)}{R_{sh}}$$

La résistance « série » agit principalement sur le facteur de forme. Lorsque celle-ci augmente, la caractéristique  $I(V)$  tend à prendre la forme d'une droite entre  $J_{cc}$  et  $V_{co}$ . La caractéristique  $I(V)$  d'une cellule avec une grande valeur  $R_s$  ressemble donc à celle d'une résistance. La résistance « shunt » caractérise le courant divergé vers  $R_{sh}$ . Pour de faibles valeurs  $R_{sh}$  une perte significative sur le courant collecté et une faible réduction de la tension de la cellule sont observées. D'après l'équation de  $I_s$  ci-dessus, il apparaît que la résistance « shunt » doit prendre de grandes valeurs par rapport à la résistance « série » pour un cas idéal, afin de minimiser les pertes du courant injecté vers cette résistance  $R_{sh}$  tout en maximisant le courant injecté vers  $R_s$ . Afin de déterminer l'efficacité maximale de conversion photovoltaïque d'une cellule solaire, la caractéristique  $I(V)$  est mesurée en balayant en tension la cellule solaire sous éclairage, comme présentée à la Figure 18.

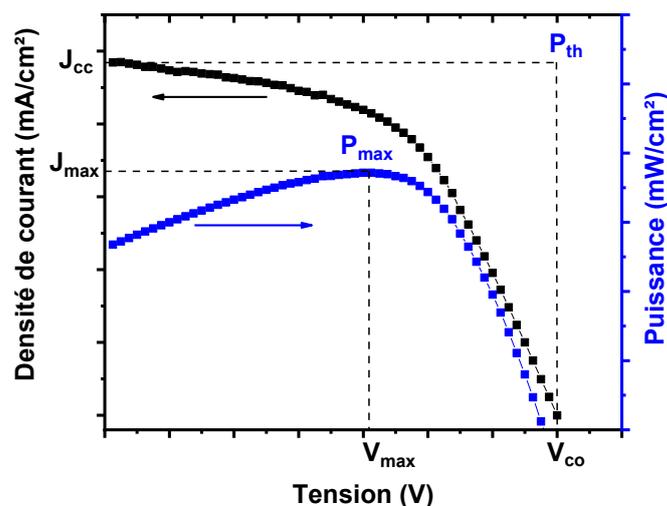


Figure 18 Caractéristique  $J(V)$  et puissance correspondante d'une cellule solaire à pérovskite ( $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ ) sous éclairement.

À l'aide de la courbe  $J(V)$ , il est possible de mesurer les paramètres qui déterminent l'efficacité de la cellule, à savoir la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque (PCE). Le courant de court-circuit est défini pour une tension nulle, tandis que la tension de circuit ouvert est mesurée pour un courant nul. Le facteur de forme (FF) permet de décrire la puissance maximale de fonctionnement de la cellule en fonction de l'écart à l'idéalité de la caractéristique  $J(V)$  où :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{J_{max} * V_{max}}{J_{cc} * V_{co}} \text{ avec } P_{max} = J_{max} * V_{max} \text{ (en W/m}^2\text{)}$$

L'efficacité de la cellule  $\eta$  peut ainsi être calculée par la formule :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} = \frac{FF * J_{cc} * V_{co}}{P_{incidente}}$$

Ce calcul est ainsi effectué pour le point de fonctionnement maximal  $P_{max}$ , pour lequel la cellule fournit la plus grande puissance possible. Il est réalisé automatiquement par une interface LabVIEW lors des mesures de rendement de conversion photovoltaïque.

#### h) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

L'appareil ThermoScientific Thermoelectron Kalpha a été utilisé. Il est équipé d'une anticathode d'aluminium ( $\text{Al-K}_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$ ) et d'un monochromateur placé sous vide poussé ( $5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ ). La calibration en énergie du spectromètre a été établie en utilisant les pics de  $\text{C}(1s)$  ( $284,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ ). La taille de spot a été ajustée entre 75 et 200  $\mu\text{m}$  avec une énergie de « pass » fixée à 30 eV

avec un pas de 0,1 eV pour les niveaux de cœur. Les concentrations atomiques relatives ont été mesurées à partir des pics élémentaires caractéristiques en utilisant les facteurs de sensibilité atomiques de la littérature et en prenant en compte la fonction de transmission liée au vieillissement de l'appareil. La calibration de l'appareil est effectuée en utilisant les pics photoélectroniques  $Au4f_{7/2}$  ( $83,9 \pm 0,1$  eV) et  $Cu2p_{3/2}$  ( $932,8 \pm 0,1$  eV). Le « Flood Gun » a été utilisé pour neutraliser les effets de charges en surface. Les spectres ont été analysés en mode direct et le bruit de fond est retiré en utilisant la méthode de Shirley. Les pics ont été affinés avec une corrélation Gaussienne/Lorentzienne avec  $G/L=50$ . Pour les analyses sur poudre, une taille de spot de 400  $\mu\text{m}$  est optimale afin d'avoir une bonne intensité sur le signal, tandis que pour les monocristaux de faible taille ( $\sim 200$   $\mu\text{m}$ ), une faible taille de spot de 200  $\mu\text{m}$  a été privilégiée afin de minimiser le bruit de fond parasite du porte-échantillon. Pour le monocristal dopé au Bismuth, un décapage aux ions  $Ar^+$  (500 eV) a été réalisé à l'aide d'un jet ionique afin d'abraser la matière sur plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseurs et de comparer les compositions élémentaires en surface et dans le volume de l'échantillon.

### i) Mesures d'angle de contact de goutte

Les mesures d'angle de contact de goutte ont été réalisées au laboratoire LGC de Toulouse sur le Goniomètre KRUSS Drop Shape Analyser 30. Une goutte de 3  $\mu\text{L}$  d'eau distillée à 20°C a été déposée à 3,5  $\mu\text{L/s}$  à l'aide d'une seringue positionnée à 10 mm de la surface du substrat. La goutte a été mise en contact en mode dynamique en approchant la seringue du substrat et une caméra optique a permis de mesurer l'angle de contact entre la goutte et le substrat.

### j) Photoluminescence

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Andrea Balocchi de l'équipe OPTO du laboratoire LPCNO de Toulouse. Le montage de photoluminescence est représenté à la Figure 19. Les échantillons ont été excités par un laser Ti : Saphir impulsif doublé (Tsunami Spectra Physics, pulse de 1,2 ps, fréquence de répétition de 80 MHz) émettant à 355 nm et à température ambiante. La taille du spot était d'environ 1  $\mu\text{m}$  et la puissance moyenne d'excitation de 0,5  $\mu\text{W}$ . Ces paramètres optimisés ont permis d'analyser la photoluminescence des monocristaux sans provoquer de dégradation. Le rayonnement réémis a été collecté par la même lentille de focalisation et analysé par un spectromètre équipé d'une caméra CCD Pylon Princeton Instruments.

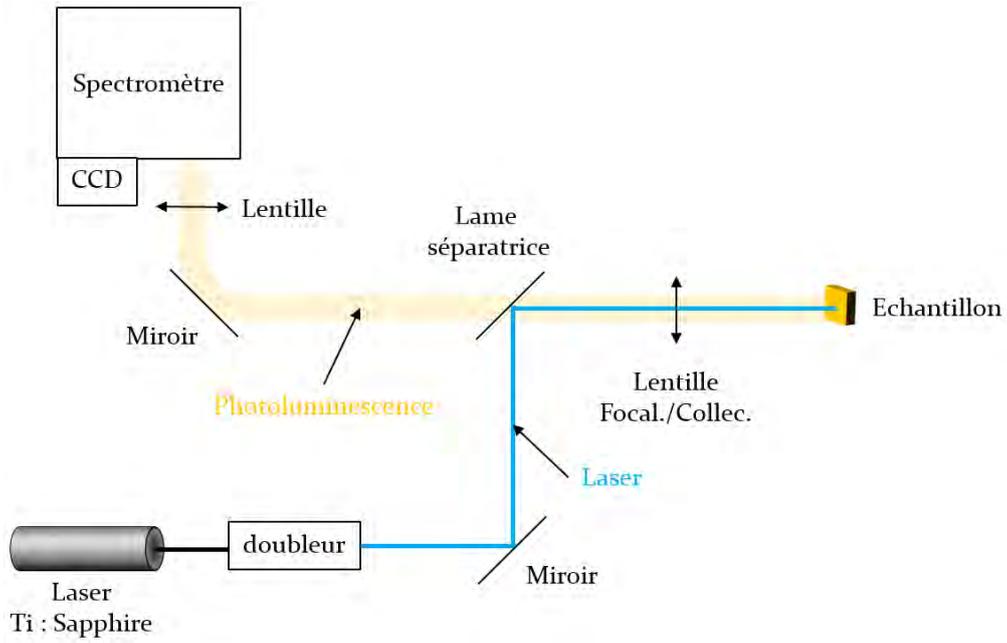


Figure 19 Montage optique de caractérisation de la photoluminescence de monocristaux.

## Références

- [1] K. Wang *et al.*, « Precise Nucleation Regulation and Defect Passivation for Highly Efficient and Stable Carbon-Based CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells », p. 10.
- [2] A. D. Taylor *et al.*, « A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent », *Nat Commun*, vol. 12, n° 1, p. 1878, mars 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22049-8.
- [3] M. Yu, X. Huang, J. Shao, et W. Zhang, « A Novel Nitrogen-Assisted Method for the Perovskite Active Layer Optimization in the Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 446, p. 012004, déc. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/446/1/012004.
- [4] V. O. Eze, B. Lei, et T. Mori, « Air-assisted flow and two-step spin-coating for highly efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, n° 2S, p. 02BF08, janv. 2016, doi: 10.7567/JJAP.55.02BF08.
- [5] L.-L. Gao, C.-X. Li, C.-J. Li, et G.-J. Yang, « Large-area high-efficiency perovskite solar cells based on perovskite films dried by the multi-flow air knife method in air », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 4, p. 1548-1557, janv. 2017, doi: 10.1039/C6TA09565H.
- [6] S. Karthick, H. Hawashin, N. Parou, S. Vedraïne, S. Velumani, et J. Bouclé, « Copper and Bismuth incorporated mixed cation perovskite solar cells by one-step solution process », *Solar Energy*, vol. 218, p. 226-236, avr. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.02.053.
- [7] C. Sima, C. Grigoriu, et S. Antohe, « Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 2, p. 595-597, nov. 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.07.002.
- [8] B. Zhou *et al.*, « A Scalable H<sub>2</sub>O–DMF–DMSO Solvent Synthesis of Highly Luminescent Inorganic Perovskite-Related Cesium Lead Bromides », *Advanced Optical Materials*, vol. 9, n° 3, p. 2001435, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.202001435>.
- [9] « XRD - X-ray diffraction :: Anton-Paar.com », *Anton Paar*. <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/group/xrd/> (consulté le janv. 27, 2021).
- [10] G. M. Sheldrick, « SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination », *Acta Cryst A*, vol. 71, n° 1, Art. n° 1, janv. 2015, doi: 10.1107/S2053273314026370.
- [11] « Winter 2012, Volume 28, No. 1 | Rigaku Global Website ». <https://www.rigaku.com/journal/summer-2012-volume-28-no-1> (consulté le sept. 02, 2021).
- [12] « Macherauch, E., Wohlfahrt, H., & Wolfstieg, U. (1973). Zur zweckmäßigen definition von eigenspannungen. HTM, 28(3), 201-211. »
- [13] « LEPTOS User Manual DOC-M88-EXX052 V7 December 2009 complete ».
- [14] H. SONG, « Analyse expérimentale et numérique de la distribution des contraintes résiduelles induites par choc-laser dans des alliages d'aluminium », Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, 2010.
- [15] E. Macherauch, « X-ray stress analysis », *Experimental Mechanics*, vol. 6, n° 3, p. 140-153, mars 1966, doi: 10.1007/BF02326143.
- [16] J. Rodríguez-Carvajal, « FullProf: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns », *Physica B.*, vol. 192, p. 55, 1993.

---

# Chapitre 3

–

$\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  - Synthèse,  
caractérisation, substitutions et  
intégration dans un dispositif  
photovoltaïque

---



Introduction .....	104
1) Synthèse de poudres de Cs <sub>2</sub> Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> avec 0 ≤ x ≤ 15%.....	106
a) Caractérisation structurale de Cs <sub>2</sub> Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> .....	106
b) Etude du vieillissement.....	114
c) Propriétés optiques de Cs <sub>2</sub> Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (avec 0 ≤ x ≤ 15 %) .....	115
2) Films minces de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> .....	118
a) Synthèse par voie liquide de phase « 2D » .....	118
b) Substitutions sur couches minces de Cs <sub>2</sub> Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> .....	121
1) Morphologie des dépôts et propriétés optiques .....	121
2) Mesures des rendements de conversion photovoltaïque .....	125
3) Monocristaux de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> .....	128
a) Synthèse de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> dans le DMSO .....	128
b) Nouveaux monocristaux de Cs <sub>2</sub> Pb <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (M = Bi, In, Ga, Cr avec x=5%).....	132
Conclusion.....	138
Références.....	140

## Introduction

Depuis une dizaine d'années, un fort engouement scientifique est porté sur les pérovskites halogénées. La recherche de performances des cellules PV a été l'objet des premières années d'études pour passer d'un rendement de 4% en 2009 à plus de 25% en 2021 [1], [2]. Après la course au rendement, l'heure est désormais à la stabilisation de ces phases, pour leur permettre une application industrielle.

Aujourd'hui, plusieurs solutions sont à l'étude :

- la substitution en site *A* (pérovskites multi-cations donnant les meilleurs rendements jusqu'à 2020, utilisant un mix de FA/MA/Cs), mais aussi en site *B* en remplacement du plomb, ou encore en site *X* par ajout de brome, de chlore ou encore d'ions organiques sur le site de l'iode [2]–[4].
- l'encapsulation des dispositifs par des polymères tels que l'EVA, le caoutchouc... [5]
- l'ajout de HI pour la formation de structures hybrides, types Cs<sub>1-x</sub>DMA<sub>x</sub>PbI<sub>3</sub> par réaction avec le solvant DMF
- la réduction de la dimension des couches minces de pérovskites, généralement par ajout d'espaceurs organiques, permettant une meilleure résistance à l'humidité et ainsi une meilleure stabilité lors du vieillissement des dispositifs [6], [7].

Réduire la dimension des phases de type pérovskite consiste à apporter une modification au niveau structural. Cette étape inclue actuellement et quasi-exclusivement l'utilisation de gros cations organiques tels que le phényléthylammonium, l'héxylammonium ou encore l'isobutylammonium qui éclatent la structure originelle de type pérovskite en feuillets d'octaèdres par effet stérique [6]–[9]. Bien qu'apportant de bonnes propriétés barrières face à l'humidité ou encore une orientation préférentielle aux films minces, ces cations présentent des désavantages. Ces espèces peuvent agir en tant qu'isolant dans les couches actives des cellules solaires en élevant une barrière thermodynamique dans le chemin des porteurs de charges. La structure ainsi modifiée induit des phénomènes de confinement quantique qui génèrent une discrétisation des niveaux d'énergies dans les bandes électroniques et provoquent une augmentation du gap optique. Une diminution des propriétés d'absorption dans le domaine UV-Visible est généralement observée lorsque ces molécules organiques sont placées dans le volume du matériau [10]. Le gain de stabilité obtenu se fait donc au détriment des propriétés optoélectroniques dans le cas d'une cellule solaire [11]. L'utilisation de ces espèces organiques peut se révéler inadaptée d'un point de vue de la stabilité thermique (généralement inférieure à 300°C), contrairement aux pérovskites inorganiques (~460°C pour CsPbI<sub>3</sub>) [12], [13].

Avant ces travaux de thèse, peu de solutions inorganiques étaient référencées dans la littérature pour stabiliser les phases pérovskites halogénées en réduisant leur dimension. La récente découverte en 2018 de la phase Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> présente une opportunité unique d'apporter un mix 3D/2D original et tout inorganique. En effet, la première étude effectuée sur ce composé a montré qu'elle est stable jusqu'à plus de 400°C et peut être conservée dans des conditions ambiantes pendant plusieurs mois sans présenter de dégradation ou réapparition de phase secondaire [14]. De plus, elle est photo-active sous éclairage UV, avec un gap optique proche de 3 eV.

Au cours de mes travaux de thèse, une veille active de la littérature nous a permis d'observer un nombre croissant d'études centrées sur cette structure dite « 2D » et a démontré son intérêt dans l'objectif de la stabilisation de cette phase de type pérovskite active pour le photovoltaïque, mais également pour d'autres applications liées à la photoluminescence ou la passivation de surface [15]–[21]. D'autres études portant sur la découverte de nouvelles compositions toutes inorganiques de structure de type Ruddlesden-Popper montrent que même si cette famille de composés est encore moins riche que ses homologues hybrides, de nombreuses inconnues restent à lever pour découvrir de nouvelles phases inorganiques à dimensions réduites [22], [23]. Dans ce troisième chapitre, une étude spécifique de la phase « 2D » nous a permis de développer différentes voies de synthèse pour obtenir ce matériau sous différentes formes à l'état solide : sous forme de poudres dans un premier temps, puis à partir d'une solution liquide pour la fabrication de films minces dans un second temps, et sous forme de monocristaux également à partir d'une solution. Des substitutions élémentaires ont ensuite été réalisées sur le site du plomb afin de réduire sa proportion et d'observer la modification des propriétés structurales et optoélectroniques de ce type de composé. Enfin, des tests ont été réalisés sur cellules solaires à base de phase 2D.

1) Synthèse de poudres de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> avec 0 ≤ x ≤ 15%

Bien que la phase Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> ait une structure originale, son gap optique d'environ 3 eV ne permet pas d'absorber la lumière visible nécessaire pour des applications photovoltaïques. Dans cette étude, nous nous sommes essentiellement intéressés à la substitution du plomb par le bismuth dans la structure en cherchant à améliorer les propriétés d'absorption optique de la phase. L'optimisation de la synthèse de la phase « 2D » sous forme de poudre est décrite plus en détails en Annexe 1. Dans cette annexe, le lien entre la synthèse par traitement thermique puis par broyage planétaire prouve que seul le broyage permet d'obtenir le composé exempt de traces de précurseurs. Pour cela, il est nécessaire de réaliser 2 à 3 séquences successives de broyages à 350 rpm pendant 1 heure (voir Figure 1). Notre étude menée en utilisant la mécanosynthèse, a permis d'obtenir la phase 2D pure à l'ambiante et de modifier sa composition chimique.

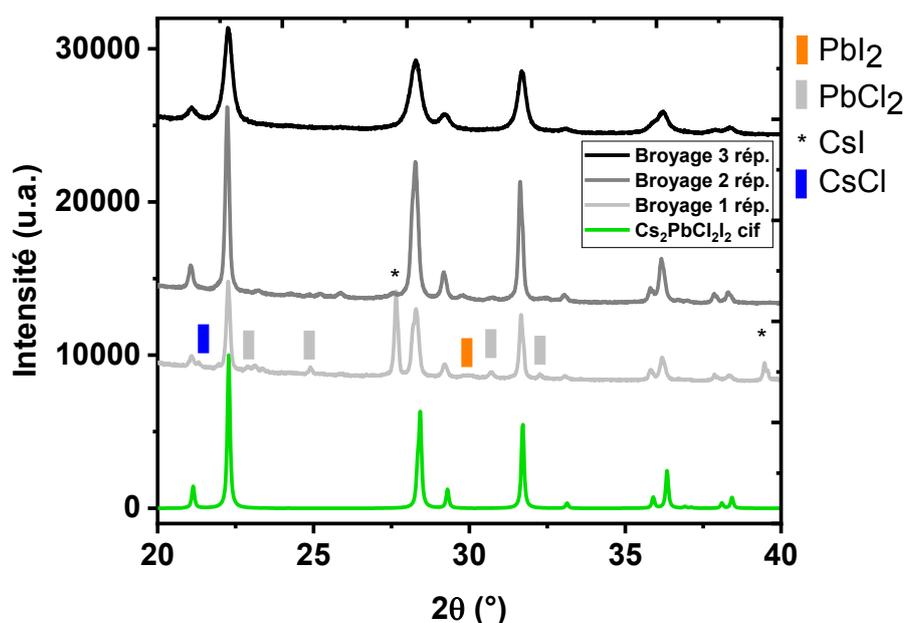


Figure 1 Diffractogrammes aux RX d'un mélange de CsI et PbCl<sub>2</sub> broyé 3 fois successivement au broyeur planétaire.

a) Caractérisation structurale de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

La technique présentée en Annexe 1 pour la mécanosynthèse de la phase « 2D » a été utilisée en cherchant à substituer en proportions stœchiométriques le plomb (PbCl<sub>2</sub>) par le bismuth (BiCl<sub>3</sub>). La diffraction des rayons X sur poudre montre que la phase Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> obtenue est pure pour x < 20% (Figure 2). En effet, pour x = 20%, les pics caractéristiques d'une phase

secondaire correspondante à  $\text{BiCl}_3$  sont identifiés à  $25,9^\circ$  et  $29,8^\circ$ . La limite de solubilité du bismuth sur le site du plomb de la phase « 2D » apparaît au-delà de 15%.

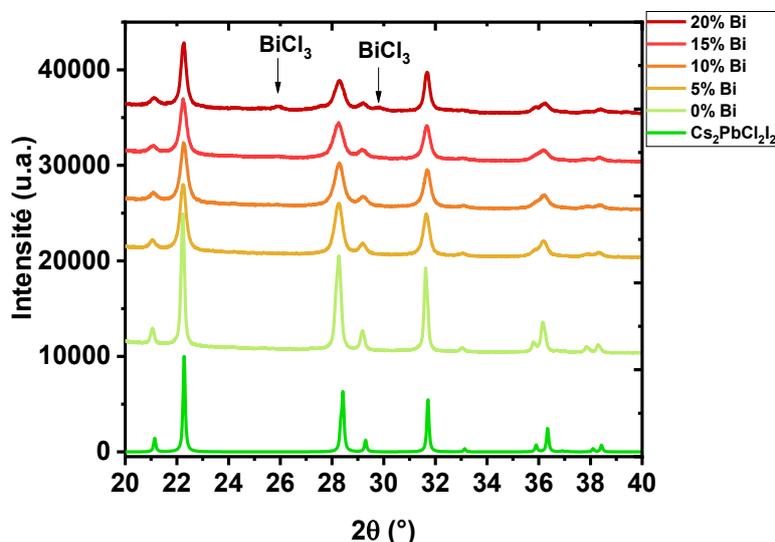


Figure 2 Diffractogrammes des rayons X sur poudres de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  pour différents taux molaires de bismuth.

Certains pics caractéristiques de la phase « 2D » se décalent progressivement vers la droite avec l'ajout de bismuth (Figure 3). Ce phénomène traduit une contraction de la maille élémentaire. Dans le cas présent, le décalage vers les grands angles est observé pour le pic à  $31,6^\circ$  en  $2\theta$  correspondant au plan (200), tandis que le pic à  $28,3^\circ$  correspondant au plan (006) est moins influencé par la substitution.

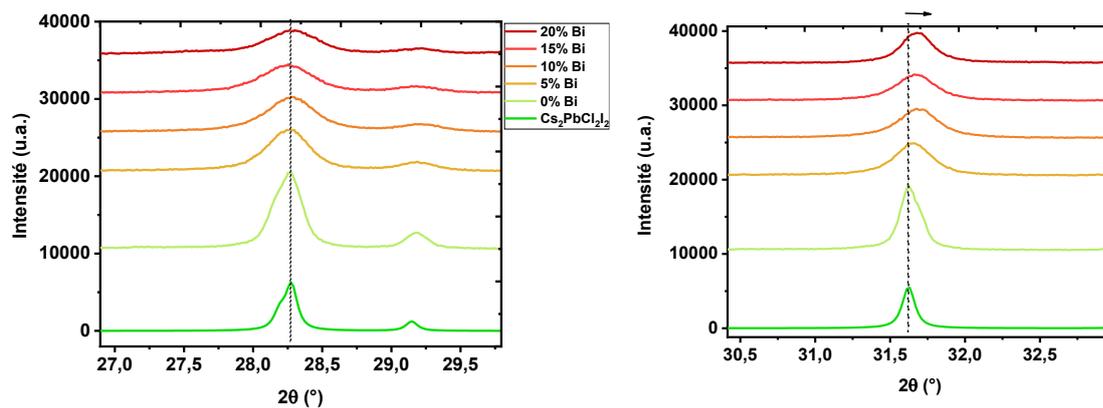


Figure 3 Evolution des pics de diffraction de rayons X de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  pour différents taux molaire de bismuth.

Ces variations se justifient par la plus faible taille du bismuth ( $r_{\text{Bi}^{3+}} = 103 \text{ pm}$ ) par rapport à celle du plomb ( $r_{\text{Pb}^{2+}} = 120 \text{ pm}$ ), d'après les rayons ioniques présentés par Shannon pour une coordinence de 6 [24]. Afin de déterminer précisément l'effet de la substitution sur la structure

du composé « 2D », des affinements de structure ont été réalisés à l'aide du logiciel FullProf en utilisant la méthode de Rietveld. Les paramètres de maille, positions atomiques relatives, facteur d'échelle, facteurs U, V et W liés à la formule de Caglioti, contributions gaussienne et lorentzienne de la forme des pics dans la fonction pseudo-Voigt ont été affinés. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés entre 8 à 100° en 2θ dans la configuration Bragg-Brentano θ-2θ. Le bruit de fond a été déterminé manuellement pour chaque diffractogramme. Pour l'échantillon Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, le décalage du zéro, les paramètres d'asymétries et le facteur d'agitation isotropique total ont été affinés. Ces paramètres ont ensuite été fixés pour les compositions suivantes (avec substitution du plomb par le bismuth). Les proportions stœchiométriques ont été introduites dans les calculs pour chaque affinement. En accord avec la littérature, le groupe d'espace *I4/mmm* (139) a été utilisé avec les positions atomiques suivantes pour l'affinement de Rietveld (voir Tableau 1).

Tableau 1 Positions atomiques utilisées pour l'affinement de la structure Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

Élément (Proportions respectées)	Position x	Position y	Position z
Cs <sup>+</sup>	0	0	0,37
Pb <sup>2+</sup> (et Bi <sup>3+</sup> )	0,5	0,5	0,5
Cl <sup>-</sup>	0,5	0	0,5
I <sup>-</sup>	0,5	0,5	0,67

Les paramètres de maille obtenus pour la référence (Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) sont  $a = b = 5,6545(4) \text{ \AA}$  et  $c = 19,005(2) \text{ \AA}$  à température ambiante, avec un décalage de zéro reproductible entre tous les échantillons de  $0,10 \pm 0,02^\circ$ . Le diagramme de diffraction observé (noir), calculé (bleu), la différence entre les deux (marron) et les pics de Bragg attendus (beige) pour la phase Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> sont représentés sur la Figure 4. Tous les pics de diffraction sont parfaitement identifiés et le diagramme complet est attribué à la phase attendue. Les facteurs de reliabilité sont  $\chi^2 < 2,7$  et  $R_{\text{Bragg}} < 0,22$ , montrant une très bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées.

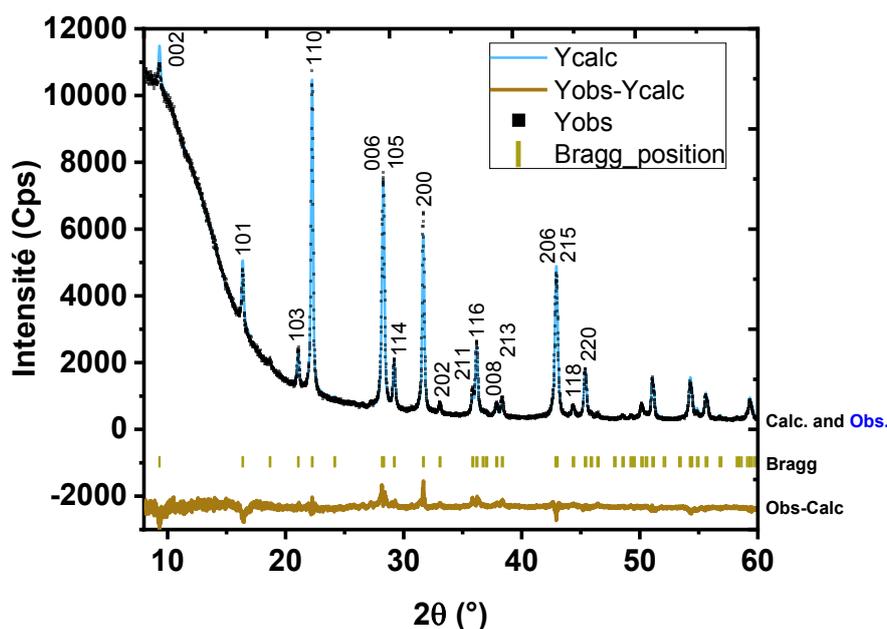


Figure 4 Diagramme de diffraction des rayons X de la phase  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  synthétisée par broyage planétaire à température ambiante après 24 heures.

Les variations des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  peuvent être observées sur la Figure 5. Une diminution graduelle des paramètres  $a$  ( $a=b$ ) et  $c$  est déterminée. Le volume diminue donc pour  $x$  variant de 0 à 15%. La valeur du volume semble atteindre un plateau vers 15% de bismuth, correspondant à une contraction maximale de la maille élémentaire et donc une limite de substitution du plomb par le bismuth.

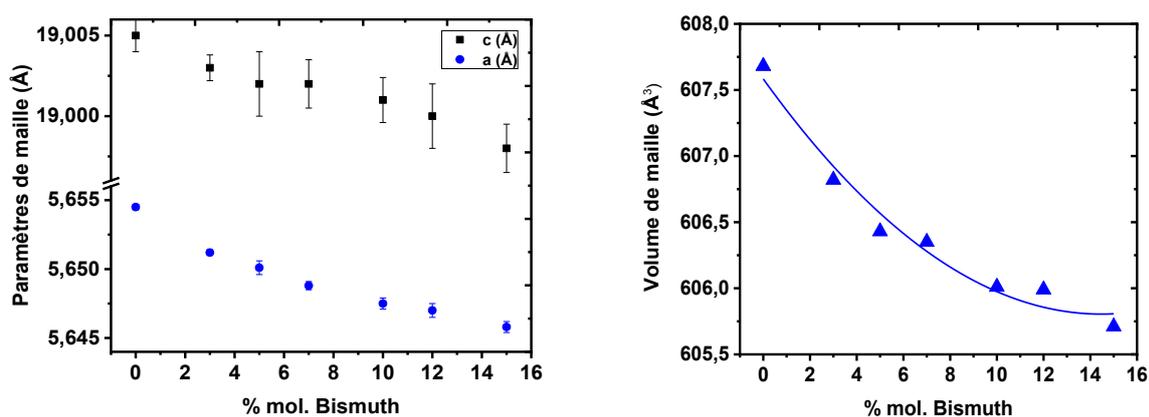


Figure 5 Evolutions des paramètres de maille  $a$  et  $c$  (à gauche) et du volume de la maille élémentaire (à droite) en fonction du taux de bismuth dans  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  avec  $0 \leq x \leq 15\%$ .

Ces résultats montrent que la maille se contracte plus rapidement dans le plan ( $a,b$ ) que dans la direction  $c$  lorsque l'ajout de bismuth augmente. Cela résulte par une plus forte diminution de

la distance  $[Pb-Cl]$  dans le plan  $(a,b)$  et pour l'environnement octaédrique du métal, par rapport à la distance  $[Pb-I]$  parallèle à l'axe  $c$ . L'élargissement des pics est proportionnel à la valeur de  $x$ . Dans un travail précédent, les déformations structurales de l'environnement octaédrique et de la structure dérivée de la pérovskite expliquent cet élargissement [25].

Le bismuth métallique ( $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ ) possède un environnement électronique semblable à celui du plomb métallique ( $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ ) avec une paire d'électrons «  $s$  » pendante qui peut créer une irrégularité dans l'environnement octaédrique et introduire des défauts dans le réseau cristallin. Le bismuth (III) et le plomb (II) sont iso-électroniques et présentent donc des propriétés électroniques similaires. La répulsion électronique provoquée par le réseau anionique sur la liaison pendante sigma ne devrait donc pas provoquer de tels changements au niveau structural. Le bismuth peut donc en théorie occuper le site du plomb bien que sa taille soit environ 17% plus petite. Cependant, la valence du bismuth étant différente de celle du plomb, il est possible que des compensations de charge s'effectuent par insertion d'espèces anioniques comme le chlore et l'iode dans les sites interstitiels, ou par réduction de la taille de cristallites. L'augmentation de défauts réduit en général la taille des domaines monocristallins et entraîne une diminution des tailles de particules. Rappelons que ce phénomène est également néfaste pour un dispositif photovoltaïque dans une certaine mesure, puisque l'introduction de défauts génère habituellement des niveaux pièges ainsi que des sites de recombinaisons et réduit le courant collecté aux électrodes. En revanche, dans d'autres travaux, la réduction de la taille de grains permet de stabiliser des phases de forme pérovskite généralement soumises à des transitions structurales parasites en conditions ambiantes [26], [27]. Un travail portant notamment sur la substitution du plomb par du bismuth dans CsPbI<sub>3</sub> a mis en évidence la stabilisation de la phase noire, d'intérêt pour le photovoltaïque, lorsque celui-ci était introduit à hauteur de 4% molaire [28]. Il est important de rappeler que la littérature relie très souvent les meilleures propriétés photovoltaïques à l'augmentation de la taille de grains [29], [30]. Un compromis doit alors être fait entre l'amélioration de la stabilité des phases noires, qui semble être favorisée par la diminution de la taille de grains et l'amélioration des performances photovoltaïques, qui seraient favorisées par une augmentation de la taille de grains.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage confirment la réduction de la taille de grains, proportionnellement au taux de substitution en bismuth, comme le montre la Figure 6. Des décomptes de taille de particules ont été effectués sur au moins 100 particules à partir du logiciel ImageJ (voir Figure 6) [31].

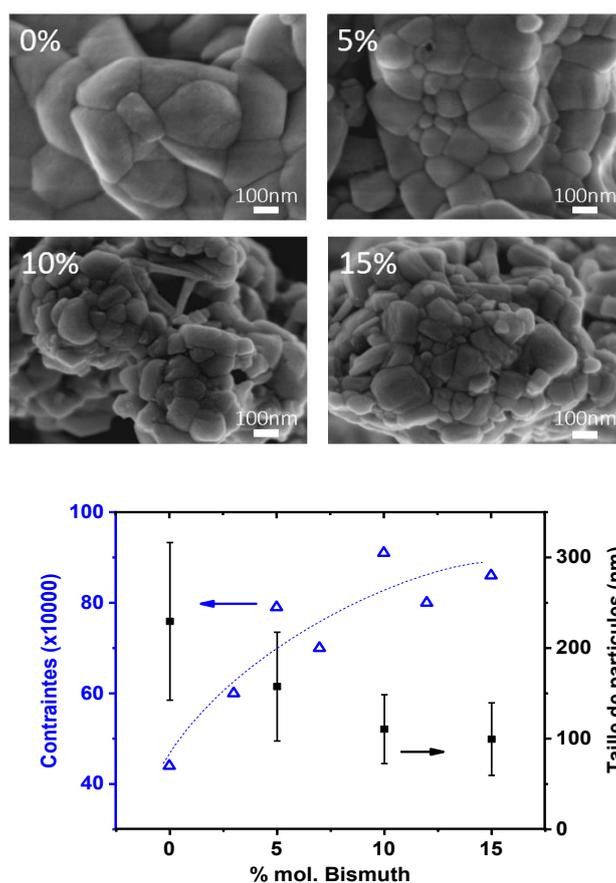


Figure 6 Images MEB de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  pour différents taux de bismuth (à gauche). Micro-contraintes et tailles de particules en fonction du taux de bismuth (à droite).

Les particules sont polydisperses en taille, mais montrent une diminution en moyenne lorsque le taux de bismuth augmente dans la structure, passant de près de 240 nm à environ 100 nm entre 0 et 15% de bismuth, respectivement. La méthode de Rietveld permet également d'obtenir des informations sur la microstructure par la méthode de Williamson-Hall combinant la formule de Stokes-Wilson et celle de Debye-Scherrer appliquées sur l'élargissement des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction [32]. Ces deux méthodes caractérisent respectivement la contribution des micro-contraintes et la taille des particules, dans le calcul des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction. Pour réaliser ces mesures il est nécessaire de prendre en compte l'élargissement dû à l'appareil de mesure. Le facteur de micro-contraintes qui traduit l'écart moyen des distances interréticulaires par rapport à la distance réelle peut ainsi être calculé en affinant la largeur à mi-hauteur des pics. D'après la Figure 6, la valeur des micro-contraintes tend à augmenter avec le taux de bismuth, passant ainsi de 40 à 90 ‰ (sans dimension) entre 0 et 15% de Bi. Bien que les contraintes introduites dans le matériau pendant le traitement par broyage planétaire peuvent également expliquer ce type de comportement, les

temps de traitement de tous les échantillons sont identiques. L'élargissement observé ne peut donc pas être seulement attribué à la méthode de synthèse.

Cet effet est commun dans la littérature et peut être attribué à l'introduction d'un élément hétérovalent de taille plus faible par rapport à l'élément substitué. Ceci est généralement associé à l'introduction de microdéformations par les défauts dans le réseau, qui réduisent l'ordre cristallin et donc la taille de cristallite (voir schéma Figure 7) [33], [34].

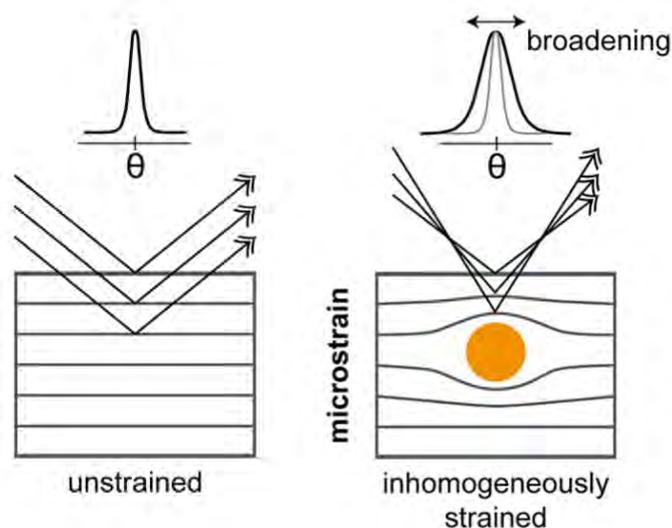


Figure 7 Schéma représentant les effets des contraintes et de la taille de cristallites sur le réseau réciproque [33].

Une analyse quantitative croisée a été réalisée par spectroscopie de fluorescence à rayons X (XRF) et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Ces résultats sont présentés sur la Figure 8.

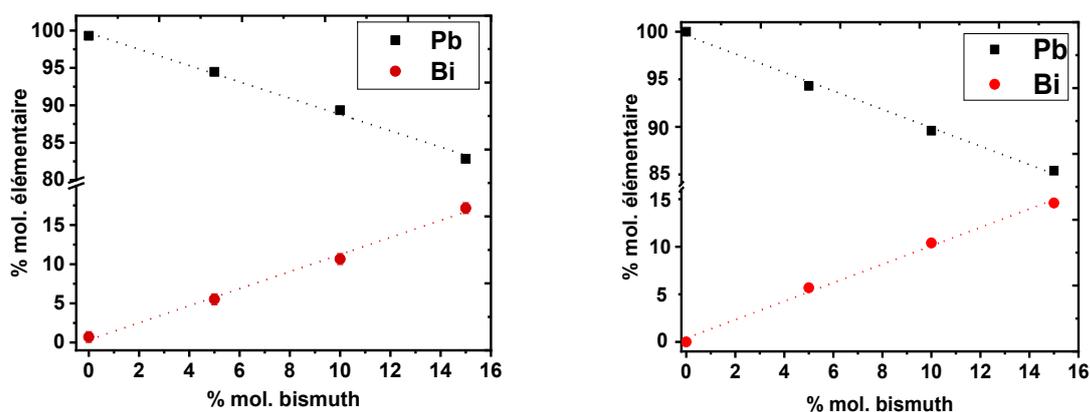


Figure 8 Analyses élémentaires de plomb et de bismuth dans  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  avec  $0 \leq x \leq 15\%$ , obtenues par spectroscopie de fluorescence de rayons X (à gauche) et par spectroscopie dispersive en énergie (à droite).

Pour un taux croissant de bismuth ajouté lors de la préparation, la concentration mesurée en bismuth dans les deux types d'analyse augmente inversement proportionnellement à la diminution de la concentration en plomb. Ces résultats, couplés aux affinements de Rietveld en diffraction X mais aussi avec les analyses élémentaires, mettent en évidence sans équivoque la substitution du plomb par le bismuth. En complément des analyses par XRF et EDX, une analyse par spectroscopie photoélectronique X (XPS) montre une augmentation de la réponse du signal de bismuth coïncidant avec une diminution du plomb détecté (voir Figure 9).

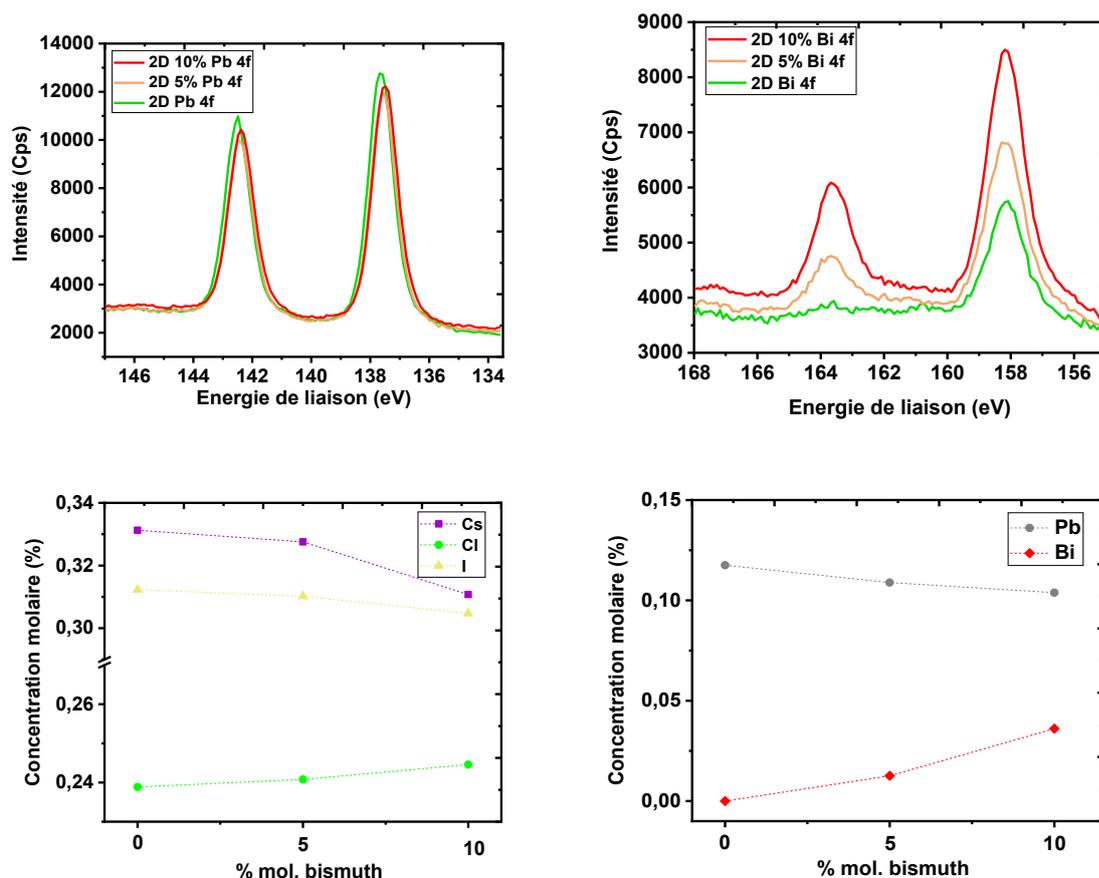


Figure 9 Spectres élémentaires obtenus par XPS en fonction du taux de Bismuth introduit dans la phase 2D.

Les quantifications des éléments sont réalisées par intégration des pics de photoémission des orbitales caractéristiques pour chacun de ces éléments (Cs 3d, I 3d, Cl 2p, Pb 4f et Bi 4f). Les concentrations en césium et en iode tendent à diminuer lorsque x croît, tandis que le taux de chlore augmente. Une augmentation de la quantité de chlore est explicable par la valence du bismuth. Lors de la substitution, le chlorure de plomb (II) est substitué par le chlorure de bismuth (III). Bien que le taux de bismuth soit calculé pour substituer quantitativement le plomb, une mole de chlore excédentaire de  $\text{BiCl}_3$  est intégrée lors de la substitution du plomb, lui-même introduit sous forme de  $\text{PbCl}_2$ . En revanche, le pourcentage molaire de chlore détecté

qui devrait être du même ordre de grandeur que le césium et l'iode (d'après la formule  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ ), est beaucoup plus faible (environ 24% contre 31-33%). Cette observation sur la détection du chlore est reproductible sur les autres échantillons analysés dans ces travaux. L'analyse par XPS étant une analyse de surface, il est possible que la partie de l'échantillon analysée ne corresponde pas à une représentation moyennée de cet échantillon. De plus, la quantification effectuée dépend des orbitales atomiques utilisées et doit être calibrée par rapport au vieillissement de l'appareil, ce qui peut amener des variations lors de l'analyse. Enfin, l'anion de chlore possède une taille relativement plus faible par rapport à l'iode (180 contre 220 pm) qui peut modifier la réponse observée en XPS.

## b) Etude du vieillissement

Les pérovskites halogénées sont généralement très sensibles à l'humidité et subissent des transformations structurales dans le temps lorsqu'elles sont exposées à l'air. La réapparition de sels précurseurs au détriment de la phase d'intérêt est souvent observée. La variation structurale des échantillons de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  fabriqués par mécanosynthèse a été étudiée sur 7 jours pour les différents taux de substitution. Pour l'échantillon  $x = 0\%$  (Figure 10), l'intensité des pics ne varie pas significativement après 7 jours de vieillissement en conditions ambiantes.

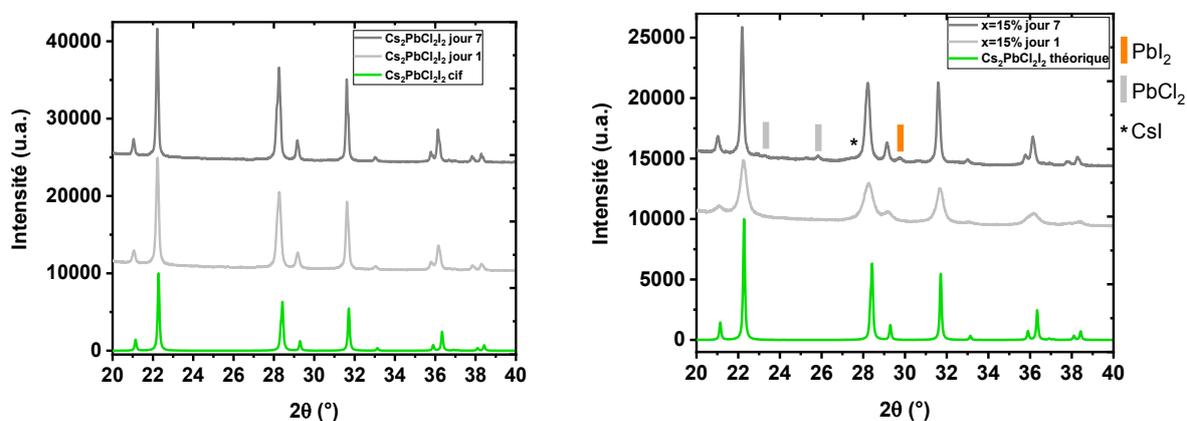


Figure 10 Etude du vieillissement par DRX de la phase 2D pour  $x = 0\%$  (en haut) et  $x = 15\%$  entre le 1<sup>er</sup> et le 7<sup>e</sup> jour en conditions normales.

En revanche, les échantillons contenant du bismuth montrent une augmentation de l'intensité des pics de diffraction. Les rapports de largeurs à mi-hauteur et d'intensités des pics de diffraction à 1 jour et 7 jours sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Rapport de largeur à mi-hauteur ( $H_m$ ) et d'intensité ( $I$ ) du pic principal (110) en DRX à 22,2° en  $2\theta$  entre le 1<sup>er</sup> jour et le 7<sup>e</sup> jour après la synthèse.

x (% Bi)	$I_{7 \text{ jours}}/I_{1 \text{ jour}}$	$H_{m \ 7 \text{ jours}}/H_{m \ 1 \text{ jour}}$
0	1,2	0,7
5	2,0	0,5
10	1,9	0,5
15	1,7	0,5

Ainsi dans le cas de l'échantillon référence à  $x = 0\%$ , l'intensité du pic principal augmente d'environ 20% après 7 jours tandis que la largeur à mi-hauteur diminue de près de 30%. En revanche, l'intensité du pic principal double quasiment pour tous les échantillons dopés, tandis que sa largeur à mi-hauteur est divisée par 2 (dans tous les cas également). Pour les phases avec  $x = 0$  et 5%, aucun pic correspondant à une nouvelle phase n'a été observé. En revanche, pour les plus hauts taux de substitutions, des impuretés correspondant aux précurseurs de CsI, PbI<sub>2</sub> et PbCl<sub>2</sub> apparaissent en faibles proportions (Figure 10). Les micro-contraintes, caractérisées par un élargissement des raies, semblent aussi se relaxer avec le temps. Cet effet de relaxation est beaucoup plus prononcé pour les échantillons dopés que pour l'échantillon référence, ce qui prouve l'influence de la présence du bismuth dans la structure. Les propriétés structurales des nouveaux matériaux synthétisés par mécanosynthèse sont donc susceptibles de varier avec le temps lorsque ceux-ci présentent des micro-contraintes.

### c) Propriétés optiques de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (avec $0 \leq x \leq 15 \%$ )

Le gap optique de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> d'environ 3 eV ne lui permet pas d'absorber une quantité suffisante du spectre solaire pour des applications photovoltaïques. La substitution du Pb par le Bi dans cette structure entraîne une évolution de la couleur du composé comme observée sur la Figure 11. Il semblerait donc que le gap optique de la phase « 2D » soit modulable par substitution et que ce décalage vers les grandes longueurs d'onde soit associé à un décalage du gap optique. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures par spectroscopie UV-Visible ont été réalisées sur les poudres synthétisées (Figure 11). Les résultats obtenus confirment bien un décalage progressif de l'absorption UV-Visible en lien avec une augmentation du taux bismuth. Cependant, ces résultats doivent être interprétés avec précautions puisque les mesures d'absorption UV-Visible ont été effectuées sur poudre avec une sphère d'intégration en configuration « réflectance »

uniquement. Il est en effet impossible d'effectuer des mesures en transmittance au travers d'une poudre puisque celle-ci est complètement opaque sur l'intervalle de longueurs d'onde étudié.

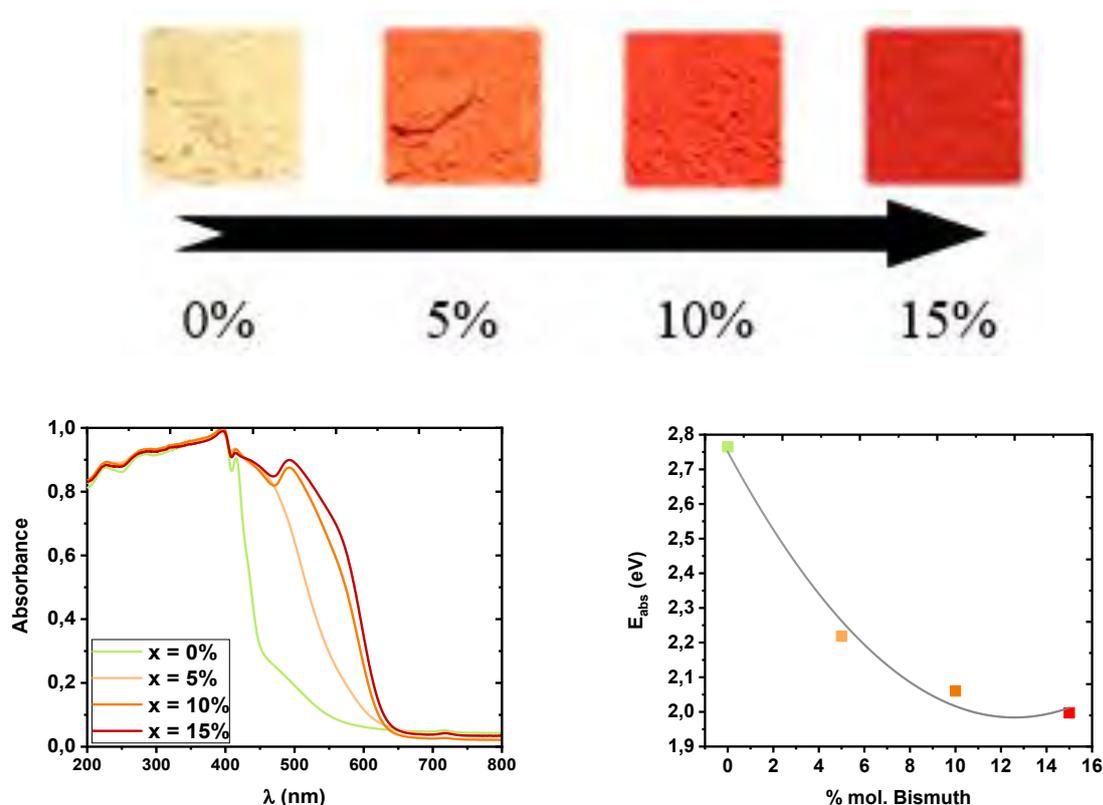


Figure 11 Evolution de l'aspect visuel de poudres de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> pour différents taux de substitution (en haut) et variations de l'absorption optique (à gauche) et de l'énergie d'absorption calculée par tracé de Tauc (à droite).

La réduction du gap optique par intégration de bismuth a déjà été observé dans d'autres travaux sur des phases similaires, de formes monocristallines sur MAPbBr<sub>3</sub> et MAPbCl<sub>3</sub>, où une réduction du gap optique de 0,3 eV a été présentée sur les deux phases [35], [36]. Cependant, une autre étude contradictoire a conclu que malgré un changement de couleur observable dans un cristal de MAPbBr<sub>3</sub>, le gap optique n'est pas réellement modifié par la substitution par le Bi<sup>3+</sup> lorsque des mesures d'absorbance UV-Visible en transmittance sont réalisées de manière adéquate [37]. Au contraire, ce changement de couleur serait attribué à une augmentation du nombre de défauts proches des bandes électroniques et à une augmentation des états énergétiques dans la bande interdite du semi-conducteur. Le bismuth ne provoquerait donc pas une réduction du gap optique mais augmenterait simplement le taux de défauts en introduisant des niveaux d'énergie intermédiaires. Cela se traduirait par une augmentation du désordre énergétique et cristallin à travers l'augmentation des micro-contraintes. Cette observation peut également être liée à la différence d'électronégativité entre Bi<sup>3+</sup> et Pb<sup>2+</sup>, respectivement 2.0 et 1.8 [38]. Malgré des changements significatifs observés lors du vieillissement au niveau de la

microstructure des matériaux synthétisés, les mesures d'absorption optique ne montrent pas de variation significative au bout d'une semaine (voir Figure 12). Les mécanismes à l'origine de la variation de microstructure n'ont qu'une très faible influence sur les propriétés optiques. Ce ne sont donc pas les micro-contraintes générées par la substitution au bismuth qui sont responsables des changements observés au niveau de l'énergie d'absorption, puisque même lorsque celles-ci se relaxent, l'énergie seuil d'absorption reste sensiblement la même.

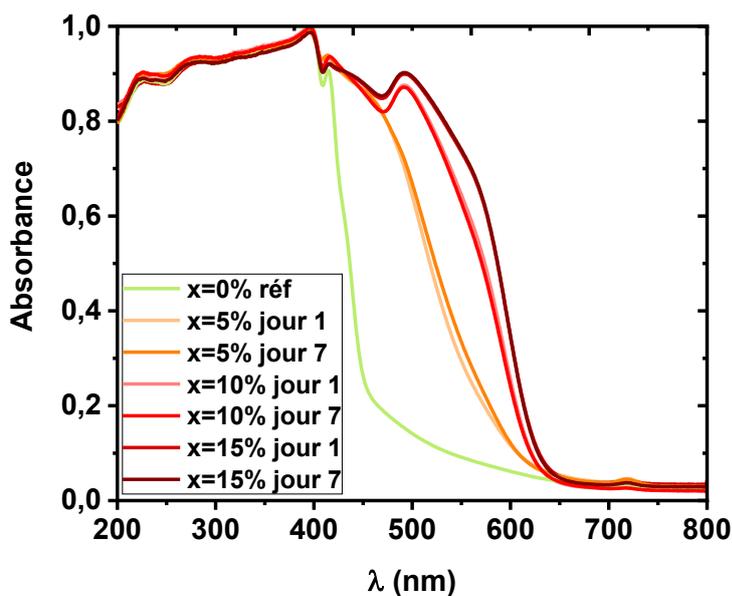


Figure 12 Mesures de réflectance UV-Visible de poudres de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  ( $0 \leq x \leq 15\%$ ) après 1 et 7 jours à l'air.

## 2) Films minces de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

### a) Synthèse par voie liquide de phase « 2D »

Un des grands avantages apportés par les pérovskites halogénées réside dans leur capacité à être solubles dans certains solvants organiques polaires. Cette propriété ouvre la voie à de nombreuses méthodes de dépôt comme le *roll-to-roll*, fente d'enduction (*slot-die*), spray ou lame de raclage (*doctor blade*) [39]–[41]. Les procédés en voie liquide, moins coûteux et plus faciles à mettre en œuvre industriellement que les techniques utilisées pour la fabrication du silicium pour le PV, nourrissent de grands espoirs pour le développement de cette technologie. Les halogénures de plomb ou de césium sont solubles dans les solvants polaires tels que le DMF, DMSO, GBL ou l'acétonitrile [42]. Dans le but d'obtenir une couche mince de la phase « 2D » par *spin-coating*, il est donc nécessaire de dissoudre au préalable cette phase dans un solvant. Au début de cette thèse et à notre connaissance, il n'existait pas de travaux antérieurs montrant la solubilisation de cette phase en voie liquide pour l'obtention de films minces ou de monocristaux. Dans leurs premiers travaux, Li et coll. ont obtenu des monocristaux de la phase « 2D » en utilisant un procédé de fusion/recristallisation sous azote en tube scellé [14]. Des tests de solubilisation ont donc été effectués dans deux des solvants les plus communément utilisés dans la littérature : le DMF et le DMSO. Des solutions ont été réalisées en concentrant au maximum la phase Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> dans un mélange progressif de 100% de DMSO (solvant le plus polaire donc le plus solubilisant) vers 100% de DMF. Les solutions ont été préparées dans 1 mL de solvant en visant 1 mol/L et en agitant pendant au moins 2 heures à 60°C, puis ont été filtrées sur filtre PTFE de 0,2 µm. Pour déterminer la concentration, 100 µL de solution filtrée a été prélevé et déposé dans une nacelle en céramique préalablement tarée. Cette nacelle a été portée à haute température (>200°C) durant 1 heure pour évaporer tout le solvant. Puis, le résidu sec a été pesé et ramené au rapport volumique pour déterminer la concentration molaire de la solution. Ces résultats sont présentés sur la Figure 13.

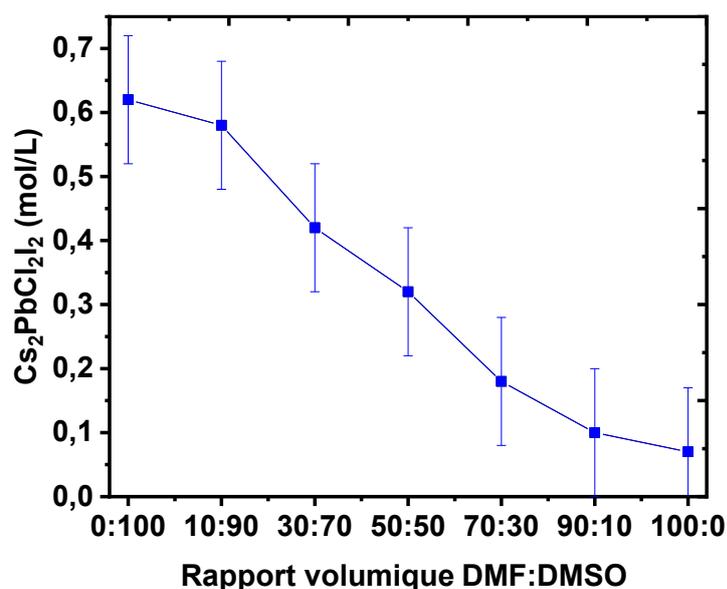


Figure 13 Concentration maximale de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> en fonction du rapport DMF:DMSO.

Un maximum de concentration est ainsi atteint dans le DMSO et un minimum dans le DMF. Cela peut s'expliquer par le fait que le DMSO (solvant de moment dipolaire de 4,0 Debye et de constante diélectrique de 47), ait un pouvoir solubilisant plus élevé que le DMF (moment dipolaire de 3,8 Debye et de constante diélectrique de 37) [43]. La concentration obtenue dans le DMF pur n'est pas assez élevée pour utiliser la solution pour un dépôt de couche mince. En effet, dans la littérature, la concentration minimale utilisée pour déposer des films minces de pérovskites inorganiques est d'environ 0,4 M dans le DMF [44]. En revanche, l'utilisation de DMSO à 100% peut permettre d'obtenir des concentrations de l'ordre de 1,5 M, plus proches des paramètres utilisés pour les phases hybrides [4], [45]–[47]. Le type de solvant utilisé influence fortement la cristallisation. Le DMSO est beaucoup moins volatil que le DMF, du fait de sa haute température d'ébullition de 189°C, contre 153°C pour le second. Son interaction avec les précurseurs est également différente. Le DMSO a déjà montré la formation d'adduits par sa forte interaction avec le PbI<sub>2</sub>, provenant du comportement de base de Lewis donneur du soufre qui permet une coordination facilitée entre le doublet de l'oxygène et le plomb [47], [48].

Les conditions de dépôt (vitesse/accélération dans le cas du *spin-coating*) ont été affinées en fonction du système solution/substrat utilisé, le tout afin d'obtenir l'épaisseur et la microstructure désirées pour le film mince, généralement de l'ordre de 300 à 800 nm sous forme de grains compacts. Comme la concentration obtenue dans le DMF n'est pas suffisante pour réaliser des couches minces par *spin-coating*, nous travaillerons dans la suite de ce travail avec une solution dans le DMSO à ~0,6 M (filtrée sur PTFE de 0,2 μm) et une suspension dans le

DMF à 1 M où la phase est à l'état solide cristallisé dans le solvant. La Figure 14 montre les diffractogrammes de rayons X obtenus à partir d'une solution et d'une suspension de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  dans le DMSO et le DMF respectivement séchées toutes les deux à  $100^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Une orientation préférentielle est observée pour l'échantillon obtenu par cristallisation dans le DMSO. En comparant ce résultat au diffractogramme obtenu par dépôt de la suspension dans le DMF, il apparaît que cette fois tous les pics attendus soient ceux d'un échantillon polycristallin non texturé.

Ainsi, tandis que le DMSO permet d'obtenir une solution déposable par des procédés en voie liquide, le DMF entraîne la réaction des précurseurs en solution et la formation de la phase recherchée par co-précipitation. Toutefois, cette technique semble offrir de très bons résultats en terme de pureté de phase, ce qui constitue une nouvelle voie de synthèse rapide et facile à mettre en œuvre.

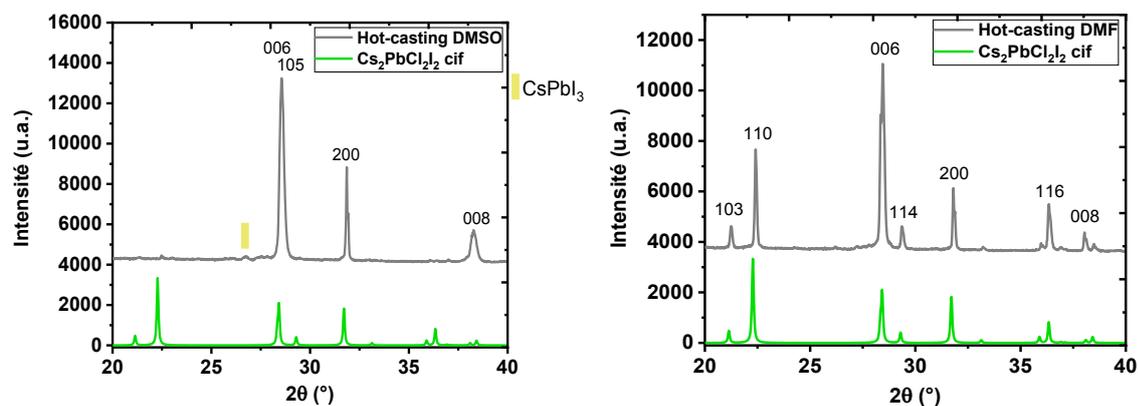


Figure 14 DRX de dépôts par hot-casting d'une solution de phase « 2D » dans le DMSO (à gauche) et d'une suspension de phase « 2D » dans le DMF (à droite).

Le DMSO permet donc non seulement d'augmenter la solubilité des précurseurs mais il est aussi moins dangereux que le DMF, solvant référencé CMR. Bien qu'irritant en cas de contact cutané et combustible inflammable, le DMSO est relativement moins toxique que les autres solvants polaires habituellement utilisés comme le NMP, DMAC ou le DMF [42]. Pour ces deux raisons principales, nous privilégierons l'utilisation du DMSO pour le reste de cette étude.

La solubilité de la phase « 2D » ayant été déterminée, nous nous sommes intéressés à la réalisation de films minces par *spin-coating* en substituant le Pb par le Bi.

b) Substitutions sur couches minces de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

## 1) Morphologie des dépôts et propriétés optiques

L'optimisation du dépôt des films minces de phase « 2D » est décrite en détails dans l'Annexe 2. L'influence des paramètres de *spin-coating* (vitesse, accélération, anti-solvant) ainsi que celle de l'UV-Ozone pour le lavage des substrats précédant le dépôt a pu être analysée. Pour réaliser des films minces de la phase Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, la même technique a été utilisée en substituant partiellement le précurseur PbCl<sub>2</sub> par BiCl<sub>3</sub>. Ceux-ci ont été dissous de manière stœchiométrique dans le DMSO puis chauffés à 60°C pendant 2 heures au minimum avant que la solution ne soit filtrée sur une membrane en PTFE de 0,2 µm puis déposée par *spin-coating*. Les diffractogrammes de rayons X des dépôts ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 15.

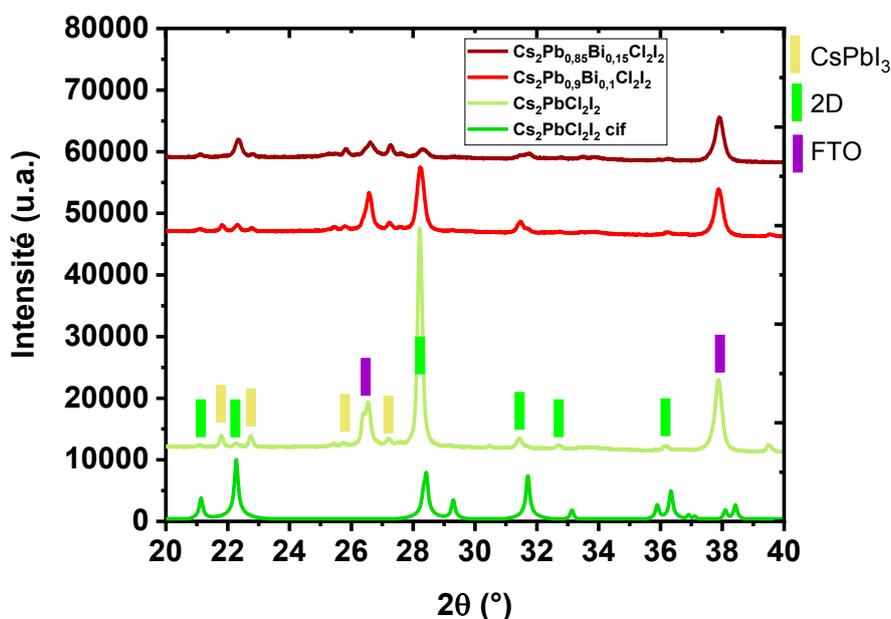


Figure 15 Diagrammes de diffraction aux rayons X de couches minces de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> pour x = 0, 10 et 15%.

Comme pour les résultats obtenus par *hot-casting* dans l'Annexe 2, une orientation préférentielle des dépôts est remarquée avec un pic de plus haute intensité correspondant au plan (006) à 28,2° en 2θ. Le dépôt de la phase sans bismuth laisse apparaître majoritairement la phase Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> avec des pics de faibles intensités correspondant à la phase jaune delta de CsPbI<sub>3</sub>. Comme pour Li et coll. lors de la synthèse de ce composé sous forme de poudre, nous observons qu'il est difficile d'obtenir la stœchiométrie visée Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> sans que la phase CsPbI<sub>3</sub>

ne soit observé. En effet, la phase  $\text{CsPbI}_3$  est observée même dans le cas d'une préparation en tube scellé [14].

En augmentant le taux de Bi dans la phase, un élargissement de la largeur à mi-hauteur et une diminution de l'intensité des pics sont observés. La diminution de la taille des particules et l'augmentation des micro-contraintes relevées dans l'étude sur poudre de ce même matériau semblent se répéter pour les couches minces. En revanche, l'intensité des pics correspondants à la phase  $\text{CsPbI}_3$  reste semblable lorsque le taux de substitution augmente. L'ajout de bismuth dans la phase semble donc réduire la cristallinité du composé « 2D » en générant des micro-contraintes. La microstructure de ces dépôts peut être observée sur les images MEB de la Figure 16.

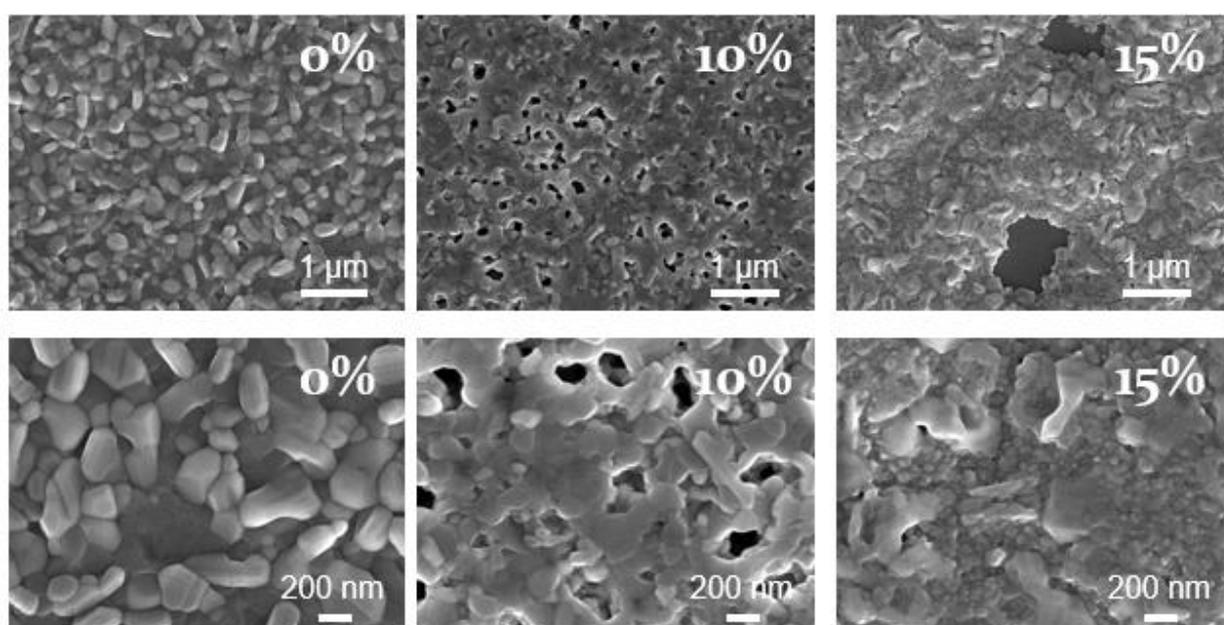


Figure 16 Images MEB de films minces de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  pour  $x = 0, 10$  et  $15\%$ .

Les dépôts pour  $x = 0\%$  apparaissent homogènes et formés de grains allongés avec une faible disparité de taille. Les substitutions telles que  $x = 10$  et  $15\%$  contiennent des trous de tailles variables, avec des tailles de particules plus faibles et polydisperses. Les particules semblent « frittées » entre elles, du fait de joints de grains moins visibles et presque confondus, donnant lieu à de gros amas. Cet effet peut provenir de la capacité hygroscopique du bismuth. La taille de particules plus faible et la présence de trous dans le dépôt risquent de provoquer des effets de recombinaisons et une mauvaise conduction des porteurs de charges (électrons et trous), entraînant la diminution des performances du dispositif photovoltaïque dans lequel le film est intégré.

Des observations similaires ont été établies par Sekar et coll. dans un récent travail où le plomb a été partiellement substitué par du bismuth ou du cuivre dans la phase  $\text{FA}_{0,85}\text{Cs}_{0,15}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$

[49]. Dans cette étude, les auteurs concluent sur l'importance du choix du substituant et de sa valence. Alors que le bismuth (III) réduit la cristallinité du dépôt et la taille de grain, le cuivre (I) augmente la cristallinité ainsi que la taille de grains pour un faible taux de « substitution ». Ces résultats sont comparables aux observations faites sur les films minces de phase « 2D » substitués au bismuth et montrent que l'effet de cet élément sur la microstructure est observable aussi bien sur des formes hybrides de type pérovskite que sur des phases inorganiques halogénées de type Ruddlesden-Popper. D'autres études portant sur le bismuth montrent un comportement semblable lors de la substitution dans des pérovskites [37], [50], [51]. L'altération des transitions de phases lors de l'intégration du bismuth dans un monocristal de  $\text{MAPbBr}_3$  a également montré l'influence de la substitution du plomb sur la stabilité thermodynamique de cette phase et met en lumière l'intégration de contraintes compressives dans le matériau [52]. Dans le but d'obtenir des cellules avec les meilleurs rendements possibles, il est nécessaire de contrôler l'épaisseur pour avoir des valeurs de l'ordre de 300 nm [53]. Etant donné les faibles performances attendues pour un matériau à gap optique proche de 3 eV, une épaisseur plus faible entre 200 et 300 nm est souhaitable. Une étude préliminaire liée à la vitesse de *spin-coating* permettant de connaître l'épaisseur des dépôts a été réalisée en déposant une solution de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ . La Figure 17 rassemble les résultats de cette étude ainsi que les valeurs mesurées pour les épaisseurs de dépôt des cellules fabriquées.

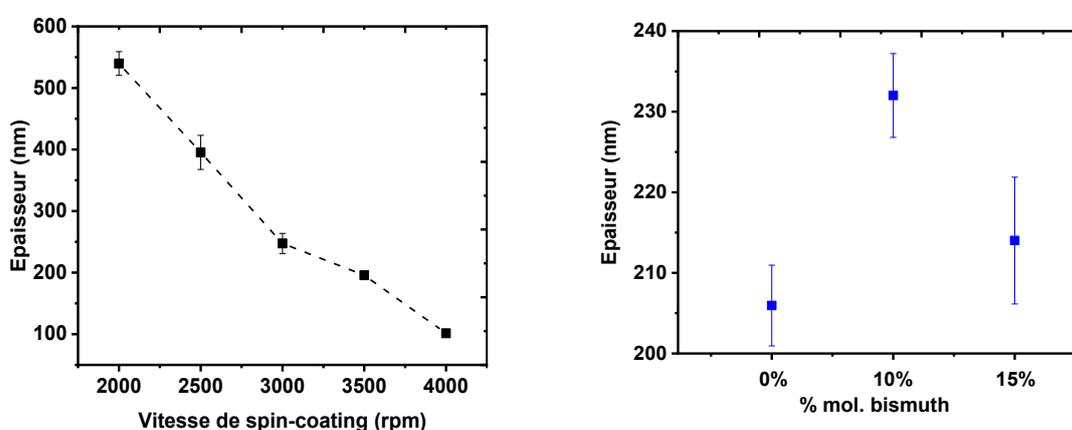


Figure 17 Variations de l'épaisseur de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  en fonction de la vitesse de *spin-coating* (à gauche) et de l'épaisseur des dépôts de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  pour différents taux molaires de bismuth à 3000 rpm (à droite).

Ainsi, une décroissance quasi-linéaire de l'épaisseur de la couche mince est observée avec l'augmentation de la vitesse de *spin-coating*. Une épaisseur d'environ 100 nm est obtenue à 4000 rpm tandis qu'à 2000 rpm, l'épaisseur obtenue est de 540 nm. Cette étude indique donc qu'il est préférable d'utiliser une vitesse de 3000 rpm pour obtenir une couche mince légèrement inférieure à 300 nm et ainsi avoir une bonne efficacité d'extraction des porteurs de charges sous

illumination classique [54]. Il est cependant observé que les épaisseurs obtenues par spin-coating varient de manière significative suivant le taux de bismuth introduit dans la phase « 2D ». Ce phénomène peut être attribué à la formation de trous dans le dépôt qui rend la mesure de l'épaisseur plus difficile et moins significative. Des cellules solaires ont ensuite été fabriquées en utilisant l'architecture de cellule développée par le laboratoire XLIM [55]. Les photographies des dispositifs photovoltaïques ainsi qu'un cliché MEB d'une vue en coupe de la cellule de phase « 2D » non dopée sont présentés à la Figure 18. Les films minces de phases « 2D » et substituées à 10 et 15% en bismuth passent de la couleur vert clair à orange, comme nous l'avons observé précédemment sur poudres.

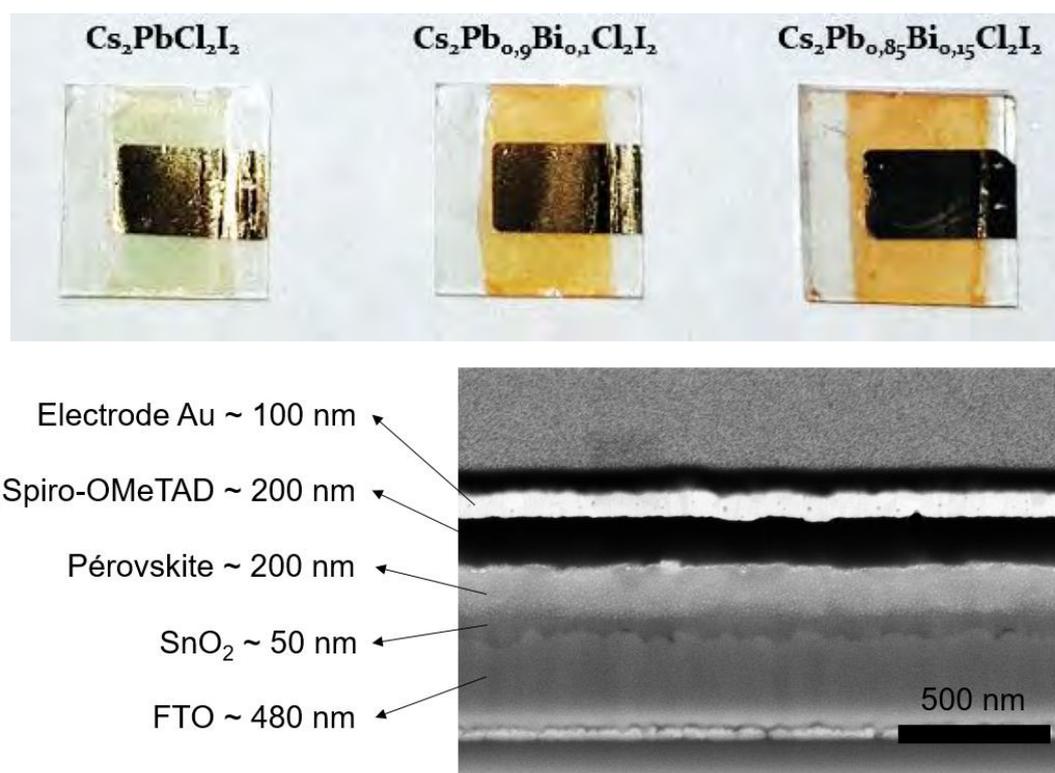


Figure 18 Photographies des dispositifs photovoltaïques de  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  pour  $x = 0, 10$  et  $15\%$  (en haut) et image d'un dispositif photovoltaïque de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  vu en coupe obtenue au microscope électronique à balayage (en bas).

Les analyses par transmittance optique déterminées par spectrométrie UV-Visible sur ces couches minces montrent une plus large absorbance de lumière vers les grandes longueurs d'onde (Figure 19). Cependant, cette amélioration est faible et ne semble pas pouvoir être attribuée à une augmentation réelle du gap optique. L'augmentation de l'absorbance des couches minces avec le taux substitution est finalement faible, comme le montre la Figure 19.

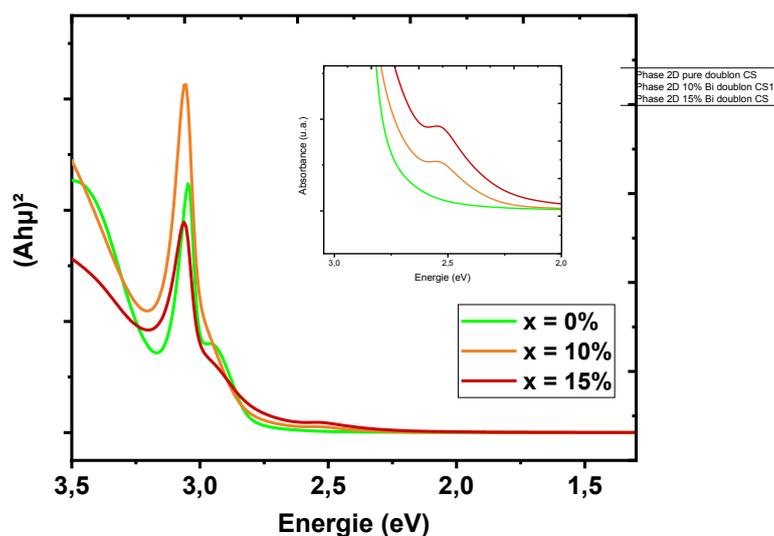


Figure 19 Tracés de Tauc pour  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  non dopée et dopée à 10 et 15% en Bi déterminés à partir de mesures par spectroscopie UV-Visible sur couches minces.

Comme cela a été mis en évidence par Nayak et coll. après introduction de bismuth dans un monocristal de  $\text{MAPbBr}_3$ , il semblerait que la coloration du matériau soit due à un remplissage des niveaux d'énergie dans la zone d'Urbach (Urbach tail), introduits par le bismuth [37]. Cette augmentation de la densité d'états d'énergie favorise l'absorption de photons de plus grandes longueurs d'onde mais ne modifie pas réellement la largeur de la bande interdite. Comme observé par Mosconi et coll. dans une étude par DFT de l'effet de la substitution du plomb par le bismuth au sein d'un monocristal de  $\text{MAPbI}_3$ , des niveaux sont probablement générés dans la bande interdite qui vont alors accaparer les charges absorbées par la phase [51]. En plus de la réduction de la taille de cristallites déjà observée, la littérature ainsi que notre étude pointent donc l'augmentation du désordre électronique et la réduction de la cristallinité du composé provoquées par l'introduction de Bi dans les composés halogénés.

## 2) Mesures des rendements de conversion photovoltaïque

Le matériau « 2D » tout inorganique optimisé dans ce travail de thèse a ainsi été intégré dans un dispositif suivant l'architecture : FTO/ $\text{SnO}_2$ (colloïdal)/Pérovskite/Spiro/Au. Seul le dépôt de la couche absorbante de lumière a été optimisé dans notre dispositif. La courbe  $J(V)$  de la phase « 2D » dans le noir et sous illumination, ainsi que les analyses réalisées en augmentant (positif) puis en diminuant (négatif) la tension, sont présentés sur la Figure 20.

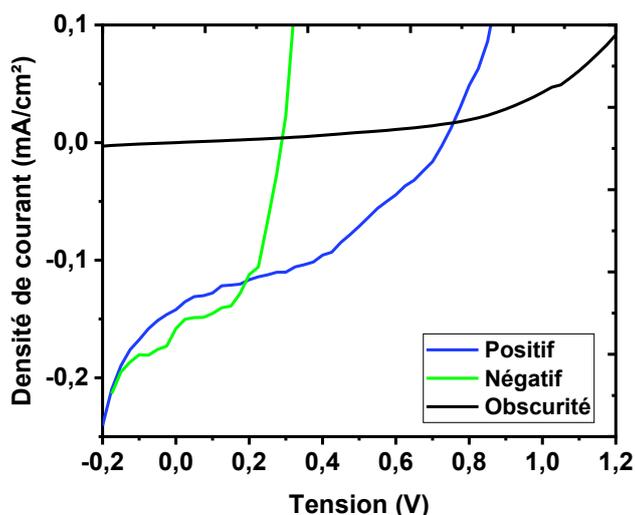


Figure 20 Courbes  $J(V)$  du dispositif photovoltaïque obtenue avec la phase  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  pure.

Un effet photovoltaïque, qui se caractérise par le décalage vers les courants négatifs de la courbe sous éclairage par rapport à la courbe obtenue dans l'obscurité, est ainsi démontré. Pour ce dispositif, la densité de courant de court-circuit  $J_{cc}$  obtenue est de  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  et la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  de  $0,7 \text{ V}$ . Sur cette même figure, les scans réalisés en augmentant et en diminuant la tension ne se superposent pas exactement. Ce phénomène d'hystérésis est bien connu dans les pérovskites. Plusieurs effets peuvent y contribuer [56] :

- La vitesse de balayage utilisée lors de la mesure de  $J(V)$  augmente l'effet d'hystérésis si le balayage en tension est réalisé trop rapidement ;
- Les défauts présents dans la couche absorbante peuvent provoquer des effets de piégeages/dépiégeages qui ralentissent la conduction des porteurs ;
- La migration des ions, favorisée par de faibles énergies d'activation des lacunes et sites interstitiels des anions  $\text{I}^-$ , peut provoquer une inflexion des bandes électroniques et créer un courant capacitif, ce qui favorise le blocage des espèces migrantes aux interfaces.

L'hystérésis observée dans notre étude peut donc être due à la faible qualité des interfaces entre les différentes couches mais aussi à une migration ionique dans le matériau. Ces effets négatifs peuvent être atténués en réalisant une étude sur les dépôts des couches extractrices du dispositif, en modifiant la passivation des surfaces et en jouant sur les températures de traitement pour améliorer le contact entre les couches et l'alignement des bandes électroniques. La présence de la phase  $\text{CsPbI}_3$  non active pour le photovoltaïque (gap optique de  $2,8 \text{ eV}$ ) est également un facteur qui influence négativement les performances du dispositif. En effet, la présence de cette phase peut être associée à une perte de qualité de la microstructure et à un contact moins homogène entre la couche active et les couches extractrices des charges.

Le Tableau 3 résume les performances des dispositifs fabriqués à partir de la phase « 2D » pour  $x = 0, 10$  et  $15\%$  molaire de Bi. Le meilleur rendement est celui obtenu avec  $x = 0$ , avec une valeur toutefois faible de  $0,04\%$ . Les performances obtenues avec  $10$  et  $15\%$  de Bi sont environ  $100$  et  $10$  fois inférieures respectivement. Ainsi, malgré une coloration progressive des films, le bismuth ne permet pas d'augmenter les performances des cellules solaires. Au contraire, la diminution de la taille de particules, les trous créés dans les dépôts et les niveaux pièges introduits par la substitution au bismuth sont particulièrement néfastes au fonctionnement de la cellule. Il en résulte un courant collecté aux électrodes beaucoup plus faible de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à la phase non substituée, ainsi qu'une tension de circuit ouvert et un facteur de forme plus faibles.

Tableau 3 Propriétés optoélectroniques des dispositifs photovoltaïques à base de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> pour  $x = 0, 10$  et  $15\%$ .

Composition	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>co</sub> (V)	Facteur de Forme	η (%)
x = 0%	0,15	0,72	0,37	0,040
x = 10%	0,01	0,13	0,19	<0,001
x = 15%	0,05	0,41	0,26	0,005

Finalement, cette étude nous a permis de montrer qu'il était possible d'obtenir la phase « 2D » sous forme de couches minces en utilisant une méthode similaire à celles présentées dans la littérature. La substitution du plomb par le bismuth est possible à hauteur de  $15\%$  maximum. Les propriétés d'absorption ont été étudiées, et l'impact de la substitution s'est révélé peu efficace, malgré des changements structuraux et visuels intéressants. Enfin, un effet photovoltaïque a été mesuré pour la première fois sur ce nouveau type de matériau, démontrant ainsi la faculté originale de ce matériau à générer et à conduire des porteurs de charges de manière relativement efficace sous stimulation lumineuse. Le gap optique de la phase « 2D » étant proche de  $3$  eV, les faibles rendements obtenus sont semblables à ceux de la littérature mesurés pour la phase jaune de CsPbI<sub>3</sub> avec une efficacité de  $0,1\%$  pour un gap optique légèrement inférieure ( $E_g = 2,8$  eV) [57].

### 3) Monocristaux de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

#### a) Synthèse de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> dans le DMSO

Les monocristaux ont la particularité de posséder de grands domaines cristallins (de quelques micromètres à plusieurs centimètres dans certains cas) contenant peu de défauts. Ils présentent des propriétés de conduction des électrons et des longueurs de diffusion bien meilleures que les poudres ou films minces pour une même composition [58], [59]. La croissance de monocristaux de pérovskites est déjà bien décrite dans la littérature. Plusieurs techniques ont démontré la faisabilité de la croissance en solution, de monocristaux de stœchiométries variables [58], [60]–[62]. La technique « AVC » (pour Anti-solvant Vapor-assisted Crystallization) consiste à utiliser une solution concentrée dans un solvant polaire tel que le DMSO, DMF ou GBL. Un non-solvant, généralement apolaire dans lequel la phase est très peu soluble, est ensuite lentement diffusé dans la solution initiale. La germination s'effectue très lentement par diffusion de l'anti-solvant dans le solvant et permet l'obtention de monocristaux de 200 µm en moins de 48 heures [61]. La croissance étant un phénomène cinétiquement lent, il est habituel d'observer un temps de réaction de plusieurs jours. Les 2 types de monocristaux obtenus lors de la synthèse de la phase « 2D » par diffusion de l'eau dans le DMSO, peuvent être observés sur la Figure 21. L'un se présente sous forme de bâtonnets et l'autre sous forme de fines plaques aux angles droits. Ces deux cristaux ont été analysés séparément par diffraction des rayons X sur monocristal.

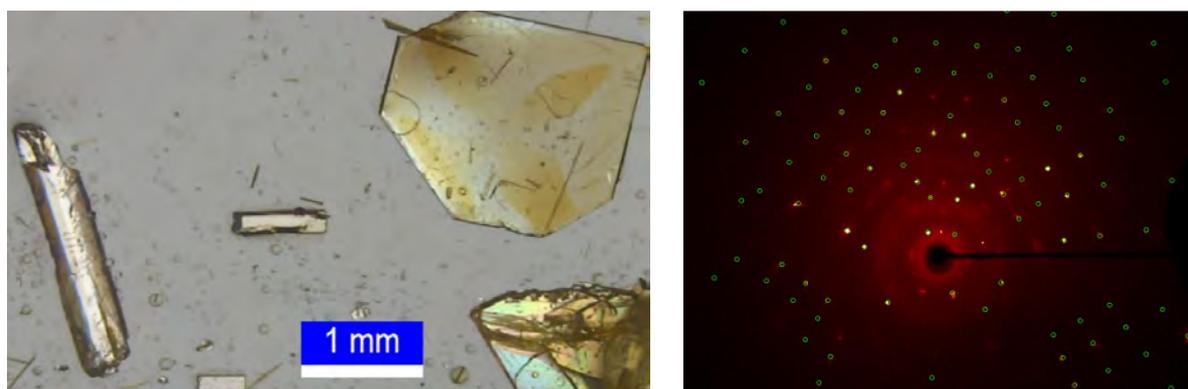


Figure 21 Photographie au microscope optique de monocristaux (à gauche) et cliché de diffraction des rayons X (à droite) obtenu sur monocristal de phase 2D.

La phase cristalline de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> est ainsi déterminée par diffraction des rayons X à l'aide du logiciel SHELXT, la nature et la position des atomes sont affinées avec le logiciel SHELXL [63]. Sur les cristaux de géométrie plaquettaire, les paramètres de maille  $a = 5,6437(1)$  et  $c = 18,9237(5)$  Å sont calculés à 193 K avec le groupe d'espace  $I4/mmm$  en utilisant les coordonnées atomiques déterminées par Li et coll. dans la littérature [14]. Ces données sont très proches de la référence

avec  $a = 5,6385$  et  $c = 18,879(4)$  Å. Une légère déviation de 0,005 et 0,04 Å est observée respectivement sur ces deux paramètres, soit un décalage de 0,7 ‰ et 2 ‰. Ce décalage peut être dû à la méthode de synthèse qui consiste à faire fondre les précurseurs et à obtenir des polycristaux par recristallisation dans le cas de Li et coll., qui diffère du procédé de synthèse par germination en solution utilisé dans notre travail. Le volume de maille obtenu ici est de 602,75 Å<sup>3</sup> contre 600,2 Å<sup>3</sup> pour Li et coll. Ce composé peut donc être fabriqué par diffusion de l'humidité ambiante dans le DMSO.

Les bâtonnets formés lors de la croissance des cristaux correspondent à un solvatomorphe de stœchiométrie PbI<sub>2</sub>.DMSO qui cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Cmcm*. Cette espèce a déjà été observée par ailleurs, et traduit la capacité du DMSO à former des complexes avec les précurseurs [47], [64]–[66]. Dans ses travaux de thèse, Lédée a déjà observé la formation de solvatomorphes de MAI.DMF, MAI.DMSO ou encore MAI.GBL lors de la synthèse de monocristaux de MAPbI<sub>3</sub> [61]. La croissance de monocristaux de pérovskite rentre alors en compétition avec ces espèces solvatées. Bien que peu d'études existent sur ces composés dans la littérature, le changement des conditions de croissance de monocristaux peut permettre de réduire la formation de ces composés. La structure consiste en l'insertion de feuillets de solvants cristallisés entre les feuillets de PbI<sub>2</sub> et résulte d'une forte coordination entre le plomb et l'oxygène du groupement sulfoxyde (S=O) du DMSO. Il permet, entre autres, de former des intermédiaires lors du dépôt de films minces et ralentit ainsi le procédé de cristallisation, ce qui est favorable à l'obtention de films minces compacts. Lorsque le solvant s'évapore, la pérovskite de type ABX<sub>3</sub> peut ainsi cristalliser. Ce solvatomorphe est très peu stable à température ambiante. Les cristaux retirés de la solution et exposés à l'air fondent en quelques minutes.

Des cristaux de tailles plus importantes ont pu être obtenus pour la phase « 2D », comme le montre la photographie à la Figure 23, avec le diffractogramme de rayons X correspondant. La géométrie sous forme de fines plaquettes du monocristal montre la tendance du composé à croître dans un plan particulier, comme déjà observé par Li et coll. lors de la synthèse en tube scellé pour ce composé [14]. Le diffractogramme de rayons X réalisé sur ce même monocristal en configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  montre une forte intensité de diffraction sur les pics d'indices (00l) tandis que les autres pics de diffraction ne sont pas observés entre 10 et 50° en  $2\theta$ . Les plans diffractant pour un cristal de cette géométrie sont les plans (004), (006) et (008). Ces mêmes plans sont parallèles au substrat et en conditions de diffraction. Les cristaux de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> croissent ainsi dans le plan (*a*, *b*) de la structure, soit dans le plan de connexion des octaèdres par leurs sommets (atomes de Cl).

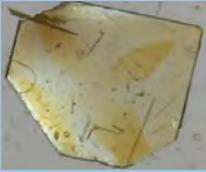
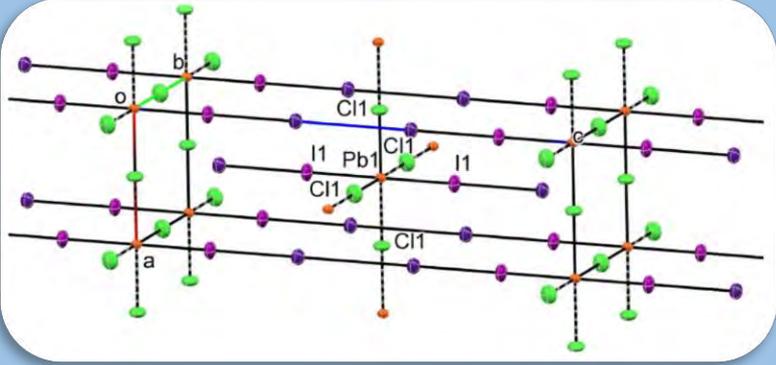
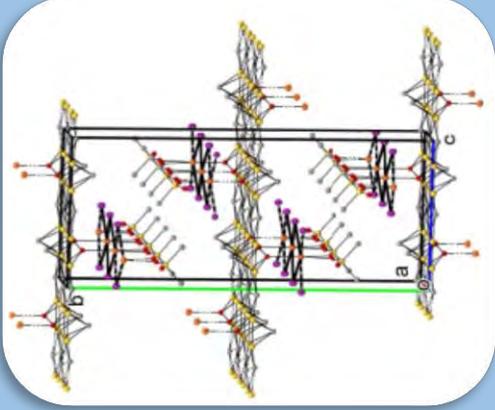
 <p><b>Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub></b></p>		
<p><b>Structure cristalline</b></p>	<p><i>Quadratique - I<sub>4</sub>/mmm</i></p> <p><math>a = b = 5,6437(1) \text{ \AA}</math></p> <p><math>c = 18,9237(5) \text{ \AA}</math></p> <p><math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></p> <p><math>V = 602,75(14) \text{ \AA}^3</math></p>	<p><u>Positions atomiques :</u></p> <p>Pb (0,5 ; 0,5 ; 0,5)</p> <p>Cs (0 ; 0 ; 0,3682)</p> <p>I (0,5 ; 0,5 ; 0,6680)</p> <p>Cl (0,5 ; 0 ; 0,5)</p>
 <p><b>PbI<sub>2</sub>.DMSO</b></p>		
<p><b>Structure cristalline</b></p>	<p><i>Orthorhombique Cmcm</i></p> <p><math>a = 4,5574(4) \text{ \AA} - b = 26,552(2) \text{ \AA}</math></p> <p><math>c = 11,1636(8) \text{ \AA}</math></p> <p><math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></p> <p><math>V = 1350,87(18) \text{ \AA}^3</math></p>	

Figure 22 Paramètres cristallographiques de monocristaux de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> et PbI<sub>2</sub>.DMSO obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal.

Il est plus probable que la phase puisse croître dans le sens des plans d'octaédres connectés plutôt que dans le sens parallèle à l'axe  $c$  où les plans d'octaédres sont séparés par les atomes d'iode et de césium plus volumineux. Cette observation traduit déjà une tendance de la phase « 2D » à croître préférentiellement lorsqu'on utilise un procédé de fabrication à partir d'une solution. Cette propriété sera exploitée particulièrement dans le chapitre IV afin de provoquer l'orientation d'une pérovskite « 3D » de type  $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ .

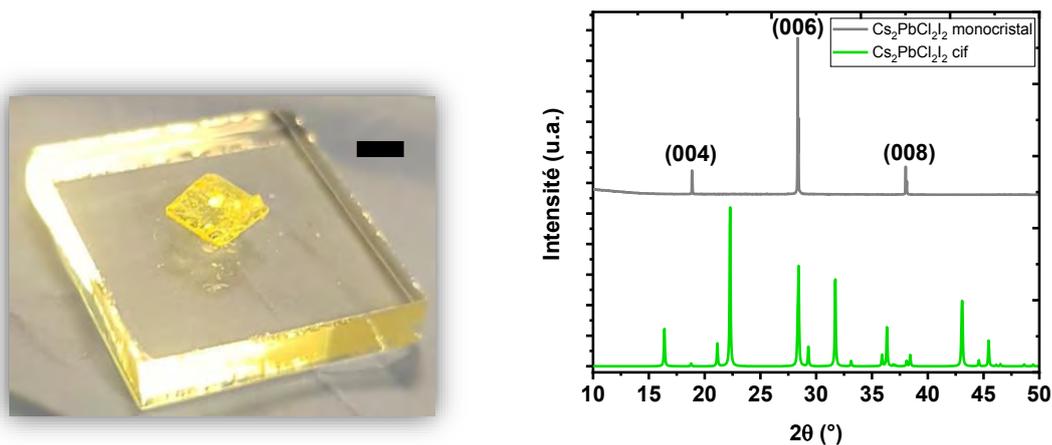


Figure 23 Photographie (à gauche) et diffractogramme de rayons X correspondant (à droite) d'un monocristal de phase  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  (barre = 2 mm).

b) Nouveaux monocristaux de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (M = Bi, In, Ga, Cr avec x=5%)

En utilisant le procédé précédemment décrit dans ce chapitre, nous avons testé l'intégration d'un agent substituant sur le site du plomb afin de former des monocristaux de phase « 2D ». Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à substituer la phase référence Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> monocristalline par le bismuth (déjà obtenu sur poudre) mais également par d'autres cations tels le gallium, l'indium permettant d'obtenir des propriétés de conduction électronique intéressantes (utilisés dans les cellules solaires III-V) ou encore de façon plus originale le chrome, qui pourrait introduire des niveaux dans le gap optique du matériau et provoquer des transitions électroniques inhabituelles [67]–[69]. Un choix arbitraire de 5% molaire de substituant a été testé. Les solutions utilisées pour ces substitutions après 4 semaines de germination/croissance, ainsi que les monocristaux obtenus sont présentés sur la Figure 24.

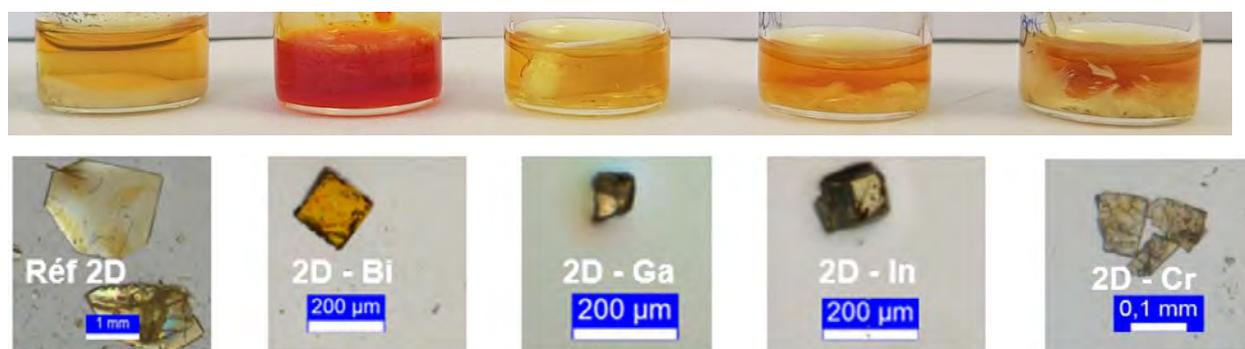


Figure 24 Photographies de solutions et monocristaux de phase 2D après 4 semaines de germination (de gauche à droite) sans dopant, avec bismuth, indium, gallium et chrome, obtenues au microscope optique.

Dans tous les cas, la croissance donne lieu à l'obtention de plaquettes, même en présence des dopants. La substitution de 5% molaire du plomb n'a donc pas d'effet négatif à priori sur le procédé de germination et de croissance. La diffraction sur monocristal a permis de déterminer la structure et les paramètres de maille pour chaque substituant (voir Figure 25). Pour chaque élément incorporé idéalement en substitution sur le site du plomb, les paramètres de maille  $a$  ( $a=b$  dans le système quadratique) et  $c$  diminuent, entraînant la diminution du volume de la maille. Cette observation concorde avec la taille des éléments substituants qui possèdent un rayon cationique plus faible que le plomb ( $\text{Pb}^{2+} = 119 \text{ pm}$ ,  $\text{Bi}^{3+} = 103 \text{ pm}$ ,  $\text{Ga}^{3+} = 62 \text{ pm}$ ,  $\text{In}^{3+} = 80 \text{ pm}$ ,  $\text{Cr}^{3+} = 62 \text{ pm}$ ). Pour vérifier les taux de substitution, des analyses XPS ont été réalisées sur ces monocristaux (voir Tableau 4). Dans chaque cas, le cation substituant est qualifié par l'analyse XPS à partir des spectres sur la Figure 26.

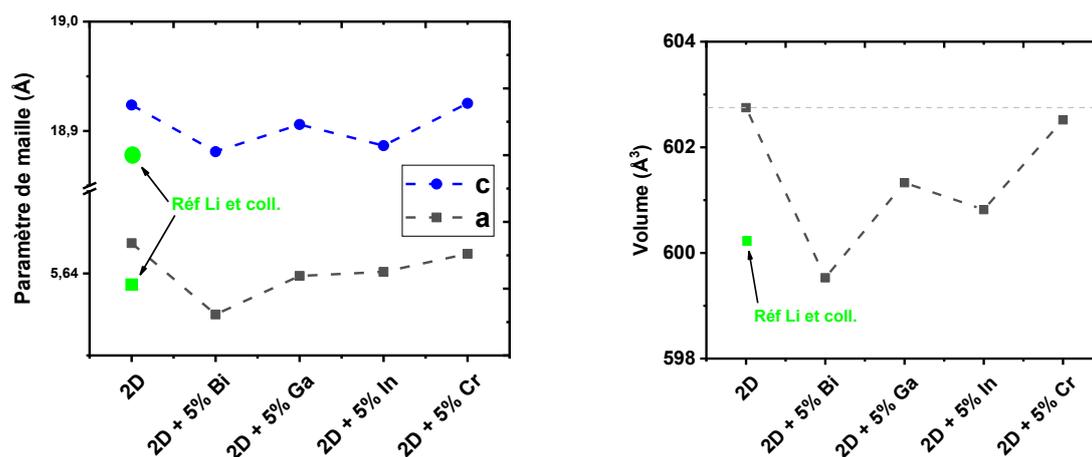


Figure 25 Evolutions des paramètres de maille a et c (à gauche) et du volume de maille (à droite) des monocristaux de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> pour x = 0 et x = 5 % de Bi, Ga, In et Cr (incertitudes incluses dans les symboles).

Les orbitales caractéristiques des éléments sont sélectionnées, en évitant les orbitales interférant avec d'autres éléments. Les orbitales Bi 4d, In 3d, Ga 3d et Cr 2p sont donc choisies. Le rapport molaire dopant/plomb visé est de 5,26% (5/95) dans tous les cas. Pour tous les éléments, les analyses XPS montrent un rapport cohérent sauf dans le cas du bismuth pour lequel on détecte autant de plomb que de bismuth. Le bismuth est l'élément possédant le rayon ionique le plus proche du plomb. À substitution équivalente, une plus faible variation du paramètre/volume de maille est donc attendue. Etant donné que la spectrométrie photoélectronique X est une analyse élémentaire de surface donnant une information sur une dizaine de nanomètres de profondeur, il est probable que des pollutions de surface induisent des erreurs de dosage, bien que ceux-ci soient systématiquement lavés dans l'éthanol avant l'analyse par XPS afin de minimiser les pollutions.

Tableau 4 Analyse élémentaire par spectrométrie XPS sur monocristaux 2D et 2D dopés.

Sample	Cs	Pb	Cl	I	Substituant M	Rapport M/Pb
Réf. « 2D »	0,291	0,171	0,147	0,392	x	x
« 2D » – Bi 5%	0,255	0,127	0,246	0,250	0,123	96,9%
« 2D » – Ga 5%	0,259	0,402	0,171	0,155	0,012	7,0%
« 2D » – In 5%	0,233	0,579	0,126	0,027	0,035	6,0%
« 2D » – Cr 5%	0,291	0,361	0,255	0,062	0,031	8,6%

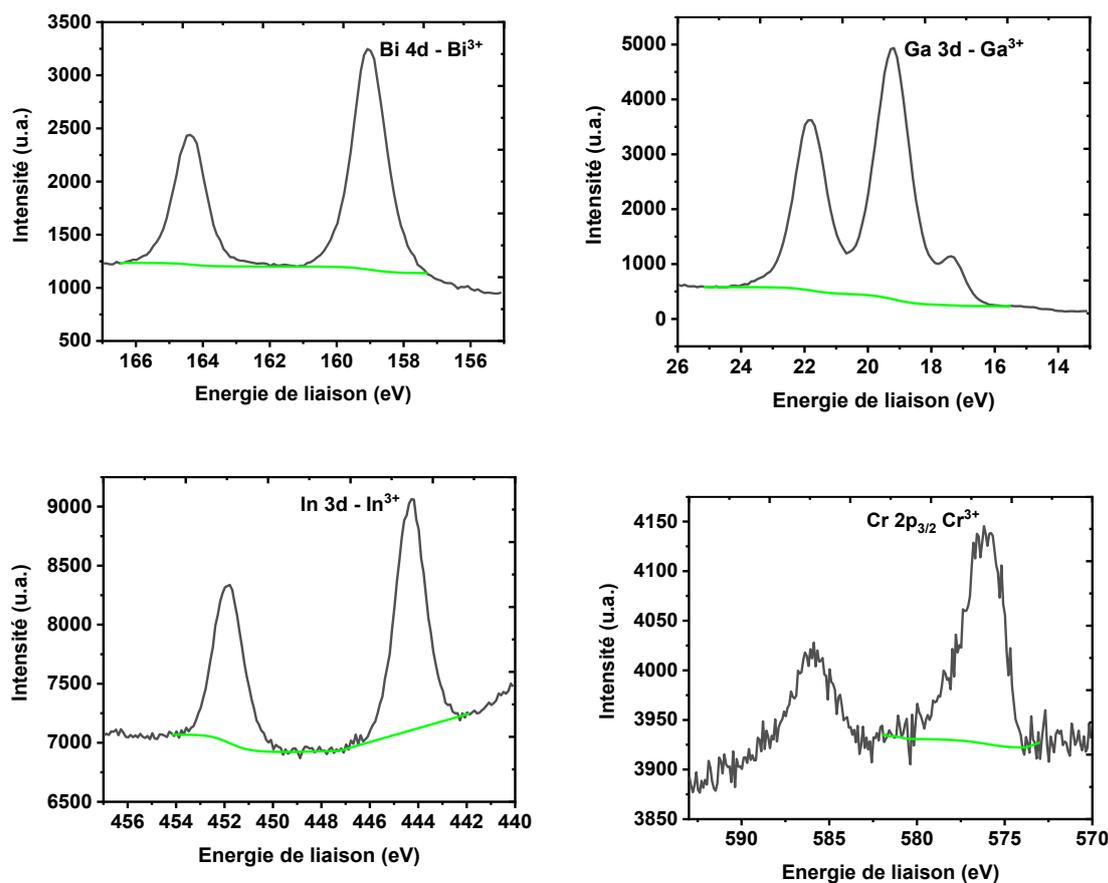


Figure 26 Spectres XPS obtenus par analyses de monocristaux de phases 2D montrant les pics caractéristiques des éléments substituant le plomb : Bi, Ga, In et Cr.

Afin d'observer l'impact des pollutions résiduelles, une analyse a été effectuée sur l'échantillon 2D - Bi 5% par décapage in-situ en XPS. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par des ions  $\text{Ar}^+$  qui vont abraser en profondeur la matière sur plusieurs dizaines de nanomètres. Il est ainsi possible d'observer la composition interne du monocristal et non pas simplement les 10 premiers nanomètres de la couche de surface qui peuvent être sujets à des contaminations. Les résultats obtenus par décapage ionique sont présentés sur la Figure 27. En abrasant l'échantillon, une augmentation du taux de  $\text{Bi}^0$  et  $\text{Pb}^0$  est observée. Ce phénomène peut être dû à une métallisation provoquée par l'argon. Cependant, cette concentration tend à se stabiliser avec le temps de décapage.

Le rapport Bi total / Pb total tend à diminuer avec le temps de décapage, même si une forte part de bismuth est toujours détectée après 6 minutes de décapage (360 s), ce qui correspond à une abrasion de plusieurs dizaines de nanomètres dans l'échantillon. Des pollutions de bismuth en surface de l'échantillon faussent et surévaluent le taux de bismuth lors de l'analyse initiale sans décapage. Il semblerait ainsi qu'il y ait près de 3 fois plus de bismuth en surface par rapport à l'intérieur du monocristal. Cependant, la présence de bismuth dans le volume du monocristal

est donc confirmée par XPS mais également par la diffraction des rayons X qui traduit une contraction de maille significative lorsque cet élément est introduit.

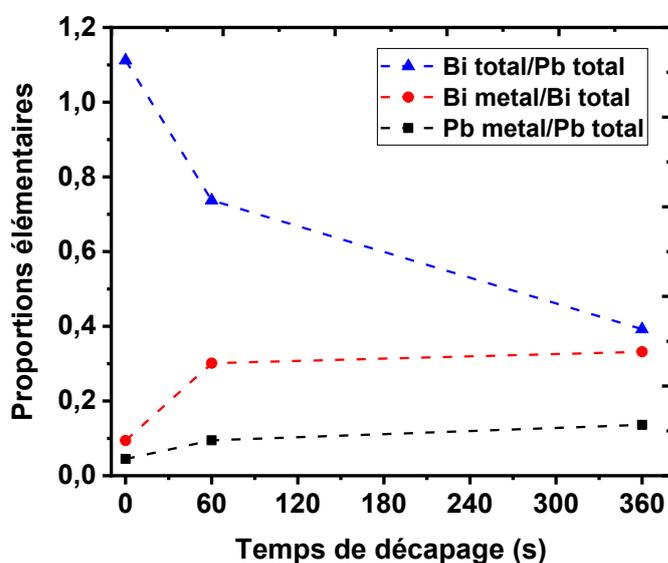


Figure 27 Evolution de la composition élémentaire en plomb et en bismuth de l'échantillon 2D-Bi5% en fonction du temps de décapage ionique.

La substitution du plomb par le bismuth sur monocristaux de MAPI a également été étudiée par Li et coll. qui ont mis en évidence la formation de niveaux donneurs qui augmentent la concentration de porteurs de charge et la conductivité électrique, tout en modifiant la longueur d'onde de photoluminescence [70]. Dans ces travaux, 10% maximum de bismuth ont pu être incorporé dans la structure. Une étude portant sur la synthèse de monocristaux de MAPbBr<sub>3</sub> substitués au bismuth entre 0,2 et 2% a démontré la génération de contraintes de compressions qui semblent altérer les transitions de phases habituellement observées en portant cette structure à basse température [52]. Cette même étude montre également l'amélioration de la conductivité électrique des cristaux substitués au bismuth de près de 4 ordres de grandeur, passant de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-2</sup> S/m entre 0 et 2% de Bi.

Enfin, les propriétés de photoluminescence de nos monocristaux ont été étudiées par mesures spectroscopiques de l'émission des monocristaux après une stimulation laser ( $\lambda_{\text{Ex}} = 355$  nm, pulse de 1.2 ps, fréquence de 80 MHz, puissance de 0,5  $\mu\text{W}$  à  $T = 300$  K). Ces résultats sont présentés à la Figure 28. Un maximum est observé pour  $\lambda = 414$  nm avec l'échantillon référence, ce qui correspond bien au gap électronique de 3 eV déterminé par Li et coll. [14]. Pour plus de lisibilité et comme les intensités de photoluminescence dépendent des zones frappées par le laser, les intensités des autres monocristaux ont été ramenées à la valeur de référence de l'échantillon « 2D » à cette longueur d'onde pour comparaison.

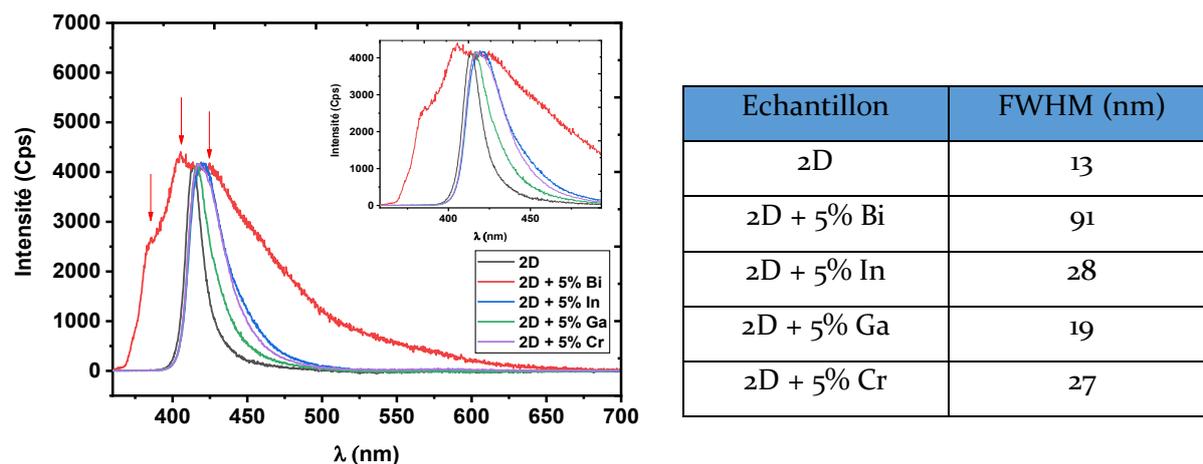


Figure 28 Spectres UV-Visible de photoluminescence des monocristaux de Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> pour x=0 et x=5% avec M = Bi, Ga, In et Cr et largeurs à mi-hauteur du pic d'émission de photoluminescence des monocristaux correspondants.

Chaque monocristal possède un maximum d'émission relativement proche de celui de la référence, à part l'échantillon au bismuth qui possède une intensité maximale à 405 nm. Pour les échantillons contenant une teneur visée de 5% molaire de In, Ga et Cr, les maxima d'émission sont systématiquement et légèrement décalés vers les grandes longueurs d'onde, respectivement 421, 416 et 417 nm. Il apparaît également que ces échantillons possèdent tous une largeur d'émission supérieure à la référence (voir Figure 28). L'introduction d'un élément substituant au plomb semble donc générer des niveaux à l'intérieur du gap électronique de la phase « 2D », décalant la longueur d'émission de photoluminescence vers les plus faibles énergies (donc grandes longueurs d'onde).

En 2020, Rong et coll. ont affirmé que la substitution du plomb par 1% d'euporium dans des monocristaux de MAPbBr<sub>3</sub> permettait d'améliorer significativement la photoluminescence et la conductivité électronique. Cet effet est attribué à la création de niveaux d'énergies accepteurs peu profonds dans le gap électronique. L'intégration d'euporium a également permis de réduire la densité de niveaux pièges et ainsi d'améliorer les mobilités des porteurs. Dans notre étude, le pic de photoluminescence de tous les monocristaux (sauf Bi à 5%) débute à la même valeur de longueur d'onde (~400 nm) et s'élargit vers les grandes longueurs d'onde pour tous les autres cristaux substitués, ce qui confirme l'observation faite par Rong. L'échantillon substitué au bismuth montre un élargissement du pic de photoluminescence aussi bien vers les plus grandes longueurs d'onde que vers les plus faibles. Les travaux de Li et coll. ont permis de remarquer que la substitution du bismuth dans des monocristaux de MAPbI<sub>3</sub> à ratio croissant entre 0,5% et 10,0% permet d'augmenter les propriétés de photoluminescence. Dans ces travaux, trois pics caractéristiques sont détectés lors de tests de photoluminescence à basse température et un élargissement du pic est observé aussi bien vers les grandes que les petites longueurs d'onde

[70]. Cependant, dans leur analyse à température ambiante, leurs résultats montrent un simple décalage du pic de photoluminescence vers les faibles longueurs d'onde, traduisant l'insertion de niveaux d'énergies donneurs dans le gap électronique de MAPbI<sub>3</sub>. Les observations réalisées lors de notre étude diffèrent donc sur ce point, puisque les mesures réalisées à température ambiante ( $T = 300$  K), montrent les trois pics de photoluminescence à 386, 406 et 425 nm respectivement. Le décalage vers le bleu (ou « *blue-shift* ») a déjà été expliqué sur la phase CsPbBr<sub>3</sub>, par la compétition entre l'expansion du réseau cristallin et la diffusion exciton/phonon lors du refroidissement à basse température [71]. En revanche, dans notre étude l'échantillon n'est pas refroidi à basse température mais montre bel et bien un décalage vers les petites longueurs d'onde. Cette observation a également été faite par Yamada et coll. sur MAPbBr<sub>3</sub> substitué au bismuth à 5% où ce dernier réduit la cristallinité et augmente la vitesse de piégeage de porteurs. Le « *blue-shift* » observé en photoluminescence est dans ce cas attribué à une suppression du recyclage des photons, initialement induit par une réduction de la durée de vie de photoluminescence. Comme observé lors de notre travail sur poudre, le travail de Yamada met en lumière l'intégration de défauts/contraintes dans les cristaux par le bismuth qui est sous une forme hétérovalente par rapport au plomb [50], [72].

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser la phase Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> par différentes méthodes et nous avons étudié ses propriétés structurales et optoélectroniques lors de la substitution du plomb.

Dans un premier temps, la synthèse par traitement thermique a été testée et a permis d'obtenir la phase « 2D », avec la présence systématique de précurseurs résiduels à la fin du traitement. Cette technique a ensuite été rapidement remplacée par la mécanosynthèse (au broyeur planétaire) qui a permis d'obtenir une meilleure réactivité des précurseurs et pour la première fois la phase pure sous forme de poudre à l'ambiante. Des substitutions ont pu être réalisées en intégrant le bismuth à la place du plomb jusqu'à un taux de 15% molaire dans la phase « 2D ». La substitution de cet élément a entraîné une diminution de la taille des particules, une augmentation des micro-contraintes ainsi qu'une amélioration de l'absorption dans l'UV-Visible vers les plus grandes longueurs d'onde. Ces contraintes ont été étudiées par DRX et une relaxation plus importante de ces contraintes a été mise en évidence pour les composés contenant 10 et 15% de bismuth.

Ensuite, la dissolution du composé a été étudiée afin de fabriquer des films minces ainsi que des monocristaux. L'utilisation du DMSO semble être la plus appropriée pour solubiliser la phase « 2D ». L'optimisation du dépôt par *spin-coating* a permis d'obtenir des films minces d'environ 200 nm et composés de grains compacts. Nous avons finalement intégré cette phase dans une cellule photovoltaïque et étudié son comportement sous illumination. Celle-ci possède des propriétés modulables intéressantes pour des applications dans l'optoélectronique. Bien qu'un faible rendement de conversion photovoltaïque de 0,04% ait été mesuré, cette analyse constitue la première intégration de la phase « 2D » en tant que couche active au sein d'une cellule solaire. Les cellules solaires réalisées avec la composition « 2D » substituée au bismuth à 10 et 15% n'ont pas permis d'améliorer le rendement de conversion PV. La réduction de la taille des particules et du recouvrement du film mince explique en partie les réductions de courant et de tension des cellules. Les gains observés en termes d'absorbance UV-Visible par les échantillons contenant du bismuth se sont révélés beaucoup plus faibles sur films minces en transmittance par rapport aux mesures réalisées sur poudres en réflectance.

Enfin, des monocristaux de la structure « 2D » ont pu être synthétisés dans le DMSO par la méthode de diffusion de vapeur d'anti-solvant. Des substitutions réalisées sur nos monocristaux ont montré une diminution des paramètres de maille après mesures par DRX. Une contraction systématique du volume de maille lors de la substitution du plomb par le Bi, Ga, In et Cr a été

observée, qui est mis en corrélation avec la faible taille des éléments substituants par rapport au Pb. La présence des éléments substituants a été confirmée par une analyse élémentaire par XPS. Un élargissement systématique du pic de photoluminescence a été observé sur les monocristaux substitués, traduisant l'insertion de niveaux énergétiques à l'intérieur de la bande interdite de la phase « 2D ». Un effet particulièrement intéressant a été obtenu sur l'échantillon substitué au bismuth pour lequel la photoluminescence est élargie vers les grandes et les faibles longueurs d'onde, émettant ainsi sur un large intervalle d'intérêt pour un dispositif photoluminescent ou électroluminescent.

## Références

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n° 17, p. 6050-6051, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [2] J. Jeong *et al.*, « Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells », *Nature*, vol. 592, n° 381-385, avr. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03406-5.
- [3] J.-P. Correa-Baena *et al.*, « The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells », *Energy & Environmental Science*, vol. 10, n° 3, p. 710-727, 2017, doi: 10.1039/C6EE03397K.
- [4] M. Saliba *et al.*, « How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 13, p. 4193-4201, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00136.
- [5] M. Wong-Stringer *et al.*, « High-Performance Multilayer Encapsulation for Perovskite Photovoltaics », *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n° 24, p. 1801234, août 2018, doi: 10.1002/aenm.201801234.
- [6] J.-W. Lee *et al.*, « 2D perovskite stabilized phase-pure formamidinium perovskite solar cells », *Nature Communications*, vol. 9, n° 3021, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05454-4.
- [7] K. Wang *et al.*, « Ruddlesden-Popper 2D Component to Stabilize  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Phase for Stable and Efficient Photovoltaics », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n° 42, p. 1902529, nov. 2019, doi: 10.1002/aenm.201902529.
- [8] A. Shpatz Dayan, B.-E. Cohen, S. Aharon, C. Tenailleau, M. Wierzbowska, et L. Etgar, « Enhancing Stability and Photostability of CsPbI<sub>3</sub> by Reducing Its Dimensionality », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 21, p. 8017-8024, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03709.
- [9] R. Hu, Y. Zhang, S. Paek, X.-X. Gao, X. Li, et M. K. Nazeeruddin, « Enhanced stability of  $\alpha$ -phase FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells by insertion of 2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> nanosheets », *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n° 16, p. 8058-8064, avr. 2020, doi: 10.1039/C9TA14207J.
- [10] J. Even, L. Pedesseau, et C. Katan, « Understanding Quantum Confinement of Charge Carriers in Layered 2D Hybrid Perovskites », *ChemPhysChem*, vol. 15, n° 17, p. 3733-3741, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.201402428>.
- [11] E.-B. Kim, M. S. Akhtar, H.-S. Shin, S. Ameen, et M. K. Nazeeruddin, « A review on two-dimensional (2D) and 2D-3D multidimensional perovskite solar cells: Perovskites structures, stability, and photovoltaic performances », *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 48, p. 100405, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2021.100405.
- [12] D. T. Gangadharan *et al.*, « Aromatic Alkylammonium Spacer Cations for Efficient Two-Dimensional Perovskite Solar Cells with Enhanced Moisture and Thermal Stability », *Solar RRL*, vol. 2, n° 4, p. 1700215, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/solr.201700215>.
- [13] R. J. Sutton *et al.*, « Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 6, n° 8, p. 1502458, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502458>.
- [14] J. Li *et al.*, « Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, All-Inorganic Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Mixed Halide Perovskite with Optoelectronic Response », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n° 35, Art. n° 35, sept. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b06046.
- [15] S. Yang *et al.*, « 2D Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Nanosheets for Holistic Passivation of Inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells for Improved Efficiency and Stability », *Advanced Energy Materials*, vol. n/a, n° n/a, p. 2002882, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202002882>.
- [16] Z. Li *et al.*, « 2D-3D Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CsPbI<sub>2.5</sub>Br<sub>0.5</sub> Mixed-Dimensional Films for All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, n° 10, p. 4138-4146, mai 2020, doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c01134.

- [17] X. Li *et al.*, « Light-induced phase transition and photochromism in all-inorganic two-dimensional Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> perovskite », vol. 63, n° 8, p. 8, 2020.
- [18] L.-Y. Pan, Y.-F. Ding, Z.-L. Yu, Q. Wan, B. Liu, et M.-Q. Cai, « Layer-dependent optoelectronic property for all-inorganic two-dimensional mixed halide perovskite Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with a Ruddlesden-Popper structure », *Journal of Power Sources*, vol. 451, p. 227732, mars 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227732.
- [19] A. Dutta, R. K. Behera, S. Deb, S. Baitalik, et N. Pradhan, « Doping Mn(II) in All-Inorganic Ruddlesden-Popper Phase of Tetragonal Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> Perovskite Nanoplatelets », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, n° 8, p. 1954-1959, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b00738.
- [20] P. Acharyya, K. Maji, K. Kundu, et K. Biswas, « 2D Nanoplates and Scaled-Up Bulk Polycrystals of Ruddlesden-Popper Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for Optoelectronic Applications », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, n° 1, p. 877-886, janv. 2020, doi: 10.1021/acsanm.9b02439.
- [21] M. Saffari, H. R. Soleimani, et M. B. Tagani, « Quantum confinement and strain effects on the low-dimensional all-inorganic halide Cs<sub>2</sub>XI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (X= Pb, Sn) perovskites: A theoretical approach for modulating electronic and optical properties », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 124, p. 114226, oct. 2020, doi: 10.1016/j.physe.2020.114226.
- [22] J. Li *et al.*, « Air-Stable Direct Bandgap Perovskite Semiconductors: All-Inorganic Tin-Based Heteroleptic Halides A<sub>x</sub>SnCl<sub>y</sub>I<sub>z</sub> (A = Cs, Rb) », *Chemistry of Materials*, vol. 30, n° 14, Art. n° 14, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02232.
- [23] K. Kundu, P. Dutta, P. Acharyya, et K. Biswas, « Mechanochemical Synthesis, Optical and Magnetic Properties of Pb-Free Ruddlesden-Popper-Type Layered Rb<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Perovskite », *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, n° 8, p. 4720-4729, mars 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c11436.
- [24] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [25] M. Kepenekian *et al.*, « Concept of Lattice Mismatch and Emergence of Surface States in Two-dimensional Hybrid Perovskite Quantum Wells », *Nano Lett.*, vol. 18, n° 9, p. 5603-5609, sept. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b02078.
- [26] T. Zhang *et al.*, « Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic α-CsPbI<sub>3</sub> perovskite phase for high-efficiency solar cells », *Science Advances*, vol. 3, n° 9, p. e1700841, sept. 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700841.
- [27] B. Zhao *et al.*, « Thermodynamically Stable Orthorhombic γ-CsPbI<sub>3</sub> Thin Films for High-Performance Photovoltaics », *Journal of the American Chemical Society*, août 2018, doi: 10.1021/jacs.8b06050.
- [28] Y. Hu *et al.*, « Bismuth Incorporation Stabilized α-CsPbI<sub>3</sub> for Fully Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Letters*, vol. 2, n° 10, Art. n° 10, oct. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00508.
- [29] M. Nukunodompanich, G. Budiutama, K. Suzuki, K. Hasegawa, et M. Ihara, « Dominant effect of the grain size of the MAPbI<sub>3</sub> perovskite controlled by the surface roughness of TiO<sub>2</sub> on the performance of perovskite solar cells », *CrystEngComm*, vol. 22, n° 16, p. 2718-2727, avr. 2020, doi: 10.1039/DoCE00169D.
- [30] K. Liao, « Hot-Casting Large-Grain Perovskite Film for Efficient Solar Cells: Film Formation and Device Performance », p. 22, 2020.
- [31] « ImageJ ». <https://imagej.nih.gov/ij/> (consulté le août 31, 2021).
- [32] G. K. Williamson et W. H. Hall, « X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram », *Acta Metallurgica*, vol. 1, n° 1, p. 22-31, janv. 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- [33] N. Phung *et al.*, « The Doping Mechanism of Halide Perovskite Unveiled by Alkaline Earth Metals », *Journal of the American Chemical Society*, janv. 2020, doi: 10.1021/jacs.9b11637.

- [34] C.-H. Lu, G. V. Biesold-McGee, Y. Liu, Z. Kang, et Z. Lin, « Doping and ion substitution in colloidal metal halide perovskite nanocrystals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, n° 14, p. 4953-5007, juill. 2020, doi: 10.1039/C9CS00790C.
- [35] Z. Zhang *et al.*, « Bandgap Narrowing in Bi-Doped CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Perovskite Single Crystals and Thin Films », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n° 32, Art. n° 32, août 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06248.
- [36] A. L. Abdelhady *et al.*, « Heterovalent Dopant Incorporation for Bandgap and Type Engineering of Perovskite Crystals », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, n° 2, Art. n° 2, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b02681.
- [37] P. K. Nayak *et al.*, « Impact of Bi<sup>3+</sup> Heterovalent Doping in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskite Crystals », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n° 2, Art. n° 2, janv. 2018, doi: 10.1021/jacs.7b11125.
- [38] B. Zhu *et al.*, « Effects of Bi<sup>3+</sup> Doping on the Optical and Electric-Induced Light Scattering Performance of PLZT (8.0/69/31) Transparent Ceramics », *Materials*, vol. 12, n° 9, Art. n° 9, janv. 2019, doi: 10.3390/ma12091437.
- [39] N.-G. Park et K. Zhu, « Scalable fabrication and coating methods for perovskite solar cells and solar modules », *Nature Reviews Materials*, vol. 5, n° 5, Art. n° 5, mai 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0176-2.
- [40] C. Liu, Y.-B. Cheng, et Z. Ge, « Understanding of perovskite crystal growth and film formation in scalable deposition processes », *Chemical Society Reviews*, vol. 49, p. 1653-1687, 2020, doi: 10.1039/C9CS00711C.
- [41] Y. Y. Kim *et al.*, « Roll-to-roll gravure-printed flexible perovskite solar cells using eco-friendly antisolvent bathing with wide processing window », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, oct. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-18940-5.
- [42] B. J. Kim *et al.*, « Selective dissolution of halide perovskites as a step towards recycling solar cells », *Nature Communications*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, mai 2016, doi: 10.1038/ncomms11735.
- [43] W. M. Nelson, *Green Solvents for Chemistry: Perspectives and Practice*. Oxford University Press, 2003.
- [44] C. Dong, X. Han, Y. Zhao, J. Li, L. Chang, et W. Zhao, « A Green Anti-Solvent Process for High Performance Carbon-Based CsPbI<sub>2</sub>Br All-Inorganic Perovskite Solar Cell », *Solar RRL*, vol. 2, n° 9, p. 1800139, sept. 2018, doi: 10.1002/solr.201800139.
- [45] W. Chen *et al.*, « Precise Control of Crystal Growth for Highly Efficient CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells », *Joule*, vol. 3, n° 1, p. 191-204, janv. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2018.10.011.
- [46] K. Wang *et al.*, « Precise Nucleation Regulation and Defect Passivation for Highly Efficient and Stable Carbon-Based CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells », p. 10.
- [47] K. S. Keremane *et al.*, « Solvent selection for highly reproducible carbon-based mixed-cation hybrid lead halide perovskite solar cells via adduct approach », *Solar Energy*, vol. 199, p. 761-771, mars 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.02.063.
- [48] A. D. Baranyi, M. Onyszczuk, Y. L. Page, et G. Donnay, « The crystal and molecular structure of lead(II)bromide-bis-dimethylsulphoxide, PbBr<sub>2</sub>·2[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] », 1977, doi: 10.1139/V77-118.
- [49] S. Karthick, H. Hawashin, N. Parou, S. Vedraïne, S. Velumani, et J. Bouclé, « Copper and Bismuth incorporated mixed cation perovskite solar cells by one-step solution process », *Solar Energy*, vol. 218, p. 226-236, avr. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.02.053.
- [50] E. Breniaux, E. J. Marin-Bernardez, E. Gallet, P. Dufour, et C. Tenaillé, « Synthesis and characterization of Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15) derivative perovskite », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 247, p. 122870, juin 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122870.
- [51] E. Mosconi, A. Amat, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, et F. De Angelis, « First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications », *The*

- Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 27, p. 13902-13913, juill. 2013, doi: 10.1021/jp4048659.
- [52] E. Jedlicka *et al.*, « Bismuth Doping Alters Structural Phase Transitions in Methylammonium Lead Tribromide Single Crystals », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, n° 11, p. 2749-2755, mars 2021, doi: 10.1021/acs.jpcclett.1c00334.
- [53] D. Liu, M. K. Gangishetty, et T. L. Kelly, « Effect of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thickness on device efficiency in planar heterojunction perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 46, p. 19873-19881, nov. 2014, doi: 10.1039/C4TA02637C.
- [54] T. Du *et al.*, « Light-intensity and thickness dependent efficiency of planar perovskite solar cells: charge recombination versus extraction », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, n° 36, p. 12648-12655, 2020, doi: 10.1039/DoTC03390A.
- [55] S. Karthick, S. Velumani, et J. Bouclé, « Experimental and SCAPS simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance », *Solar Energy*, vol. 205, p. 349-357, juill. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.041.
- [56] B. Chen, M. Yang, S. Priya, et K. Zhu, « Origin of J-V Hysteresis in Perovskite Solar Cells », févr. 24, 2016. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcclett.6b00215> (consulté le mai 05, 2020).
- [57] H. Choi *et al.*, « Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells », *Nano Energy*, vol. 7, p. 80-85, juill. 2014, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.04.017.
- [58] Q. Dong *et al.*, « Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals », *Science*, vol. 347, n° 6225, p. 967-970, févr. 2015, doi: 10.1126/science.aaa5760.
- [59] N. Giesbrecht *et al.*, « Single-crystal-like optoelectronic-properties of MAPbI<sub>3</sub> perovskite polycrystalline thin films », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 11, p. 4822-4828, mars 2018, doi: 10.1039/C7TA11190H.
- [60] Y. Dang, D. Ju, L. Wang, et X. Tao, « Recent progress in the synthesis of hybrid halide perovskite single crystals », *CrystEngComm*, vol. 18, n° 24, p. 4476-4484, mars 1395, doi: 10.1039/C6CE00655H.
- [61] F. Ledee, « Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière », p. 205.
- [62] S. Li, C. Zhang, J.-J. Song, X. Xie, J.-Q. Meng, et S. Xu, « Metal Halide Perovskite Single Crystals: From Growth Process to Application », *Crystals*, vol. 8, n° 5, Art. n° 5, mai 2018, doi: 10.3390/cryst8050220.
- [63] G. M. Sheldrick, « SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination », *Acta Cryst A*, vol. 71, n° 1, Art. n° 1, janv. 2015, doi: 10.1107/S2053273314026370.
- [64] Y. Rong *et al.*, « Critical kinetic control of non-stoichiometric intermediate phase transformation for efficient perovskite solar cells », *Nanoscale*, vol. 8, n° 26, p. 12892-12899, juin 2016, doi: 10.1039/C6NR00488A.
- [65] Y. Jo *et al.*, « High Performance of Planar Perovskite Solar Cells Produced from PbI<sub>2</sub>(DMSO) and PbI<sub>2</sub>(NMP) Complexes by Intramolecular Exchange », *Advanced Materials Interfaces*, vol. 3, n° 10, p. 1500768, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/admi.201500768>.
- [66] Z. Kwang, C.-W. Chang, T.-Y. Hsieh, T.-C. Wei, et S.-Y. Lu, « Solvent-modulated reaction between mesoporous PbI<sub>2</sub> film and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I for enhancement of photovoltaic performances of perovskite solar cells », *Electrochimica Acta*, vol. 266, p. 118-129, mars 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.02.026.
- [67] G. García, P. Palacios, E. Menéndez-Proupin, A. L. Montero-Alejo, J. C. Conesa, et P. Wahnón, « Influence of chromium hyperdoping on the electronic structure of

- CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite: a first-principles insight », *Sci Rep*, vol. 8, n° 1, p. 2511, févr. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20851-x.
- [68] V. Gunasegaran, « Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO:Gaet de cobaltites spinelles (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> ; 1≤x≤3) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol. », Paul Sabatier - Toulouse, 2021.
- [69] K. Kobayashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, J. Harada, et T. Inabe, « Electronic properties of tin iodide hybrid perovskites: effect of indium doping », *Mater. Chem. Front.*, vol. 2, n° 7, p. 1291-1295, juin 2018, doi: 10.1039/C7QM00587C.
- [70] C. Li *et al.*, « Highly conductive n-type CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals doped with bismuth donors », *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, n° 11, p. 3694-3704, mars 2020, doi: 10.1039/C9TC06854F.
- [71] K. Wei, Z. Xu, R. Chen, X. Zheng, X. Cheng, et T. Jiang, « Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots », *Opt. Lett., OL*, vol. 41, n° 16, p. 3821-3824, août 2016, doi: 10.1364/OL.41.003821.
- [72] Y. Yamada, M. Hoyano, R. Akashi, K. Oto, et Y. Kanemitsu, « Impact of Chemical Doping on Optical Responses in Bismuth-Doped CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Single Crystals: Carrier Lifetime and Photon Recycling », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, n° 23, p. 5798-5803, déc. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b02508.

---

## Chapitre 4

-

Etude de la cristallisation et des transformations structurales de films minces de  $\text{CsPbI}_3$  et  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$

- Stabilisation de phase par ajout de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$

---



Introduction.....	148
1) Polymorphes de CsPbI <sub>3</sub> .....	149
2) Cristallisation et changements de phases de CsPbI <sub>3</sub> et CsPbI <sub>2</sub> Br en présence de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> sur ITO analysés par DRX <i>in-situ</i> sous azote.....	151
a) Etudes de CsPbI <sub>3</sub> et CsPbI <sub>2</sub> Br .....	151
b) Détermination du taux d'addition optimal de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> dans la phase CsPbI <sub>2</sub> Br pour la stabilisation de la phase noire .....	158
c) Etudes de CsPbI <sub>3</sub> /2D et CsPbI <sub>2</sub> Br/2D.....	162
d) Interface entre CsPbI <sub>2</sub> Br et Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> .....	167
3) Cristallisation et changements de phases de CsPbI <sub>2</sub> Br en présence de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> sur ITO, analysés par DRX <i>in-situ</i> sous air .....	169
Cristallisation et changements de phases de CsPbI <sub>2</sub> Br en présence de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> sur FTO/SnO <sub>2</sub> analysés par DRX <i>in-situ</i> sous azote .....	175
4) Traitements thermiques « flash » sous air de CsPbI <sub>2</sub> Br en présence de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> .....	177
a) Optimisation de la température de traitement thermique « flash » .....	177
b) Vieillissement des échantillons en conditions ambiantes.....	182
5) Influence de la dilatation thermique et du substrat sur les macro-contraintes dans les films de CsPbI <sub>2</sub> Br en présence de Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> .....	186
6) Conclusion.....	192
Références .....	194

## Introduction

La stabilisation de pérovskites halogénées par une structure « 2D » dérivée de la pérovskite pour former un composé 3D/2D tout inorganique avait été peu étudiée dans la littérature au début de ces travaux de thèse. Les rendements de conversion photovoltaïque obtenus sur la phase CsPbI<sub>3</sub> seule sont de l'ordre de 18%, pour les préparations n'utilisant pas d'acide iodo-hydrique pouvant donner lieu à des pérovskites hybrides de type Cs<sub>x</sub>DMA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub> (DMA = diméthylammonium) [1], [2]. Cependant, la structure de CsPbI<sub>3</sub> présente un facteur de tolérance  $t$  proche de 0,8 et sa stabilité est très faible même en conditions inertes où la phase noire tend très vite vers la phase jaune non-pérovskite. Cette dernière est constituée d'octaèdres connectés par leurs arêtes dans une dimension de l'espace. Empiriquement, une structure de type pérovskite est observée pour des valeurs de  $t$  comprises entre 0,8 et 1. C'est pourquoi des phases de type CsPbI<sub>2</sub>Br ont émergé dans la littérature, puisqu'elles permettent de stabiliser la structure, notamment en élevant légèrement la valeur du facteur de tolérance [3]–[5]. Cependant, cette substitution se traduit également par une perte des performances des cellules. En effet, comme présentée dans le chapitre 1, la substitution d'iode par du brome entraîne des modifications structurales, notamment sur la longueur de la liaison Pb-X ( $X$  étant l'élément halogéné), élevant par la même le gap optique de la structure. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre les performances et la stabilité des structures. Les cellules solaires à base de CsPbI<sub>2</sub>Br atteignent actuellement 17% de rendement et restent ainsi très intéressantes pour des applications photovoltaïques [6]. Bien que plus stables que les composés totalement iodés, ces phases bromées manquent encore de stabilité et tendent à subir une transformation de phase vers la phase jaune assez rapidement (de quelques heures à quelques jours).

Dans ce chapitre, les phénomènes de cristallisation et de transformations de phases de films minces de CsPbI<sub>3</sub> et CsPbI<sub>2</sub>Br sur substrats d'ITO et de FTO/SnO<sub>2</sub> seront précisément déterminées par diffractions des rayons X *in-situ* en température, sous atmosphère inerte dans un premier temps, mais également sous air. Les transformations de phases seront déterminées par affinements des paramètres de maille en utilisant la méthode de Le Bail ou de correspondance de modèles (*Pattern Matching*). Ces caractérisations seront effectuées sur ITO ainsi que sur FTO/SnO<sub>2</sub>. L'impact de la phase « 2D » sur la cristallisation et la stabilité de cette structure sera également étudié. Dans un second temps, des traitements thermiques « flash » seront effectués afin d'optimiser la fabrication des films minces. Enfin, les macro-contraintes générées dans les films minces après traitement thermique « flash » sous air seront analysées par la méthode des «  $\sin^2\psi$  ».

1) Polymorphes de CsPbI<sub>3</sub>

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation permettant d'identifier et de quantifier les matériaux cristallins. Dans cette étude, la cristallisation d'un film liquide de solution de pérovskite déposé par *spin-coating* est analysée à l'aide de cette technique. Le but de ces caractérisations est de déterminer les transitions structurales qui s'opèrent entre 30 et 320°C (peu étudiées à la montée dans la littérature) et de minimiser la réapparition de la phase non-pérovskite dite « delta », de couleur jaune, en intégrant la structure Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> dans une pérovskite de référence dite « 3D ». Les différents polymorphes qui existent pour la phase CsPbI<sub>3</sub> sont déjà référencés dans la littérature, essentiellement obtenus après traitement thermique sous atmosphère inerte [7]. Les diffractogrammes aux rayons X correspondants aux 4 polymorphes de CsPbI<sub>3</sub> sont représentés sur la Figure 1 avec les plans indexés pour chaque pic de diffraction.

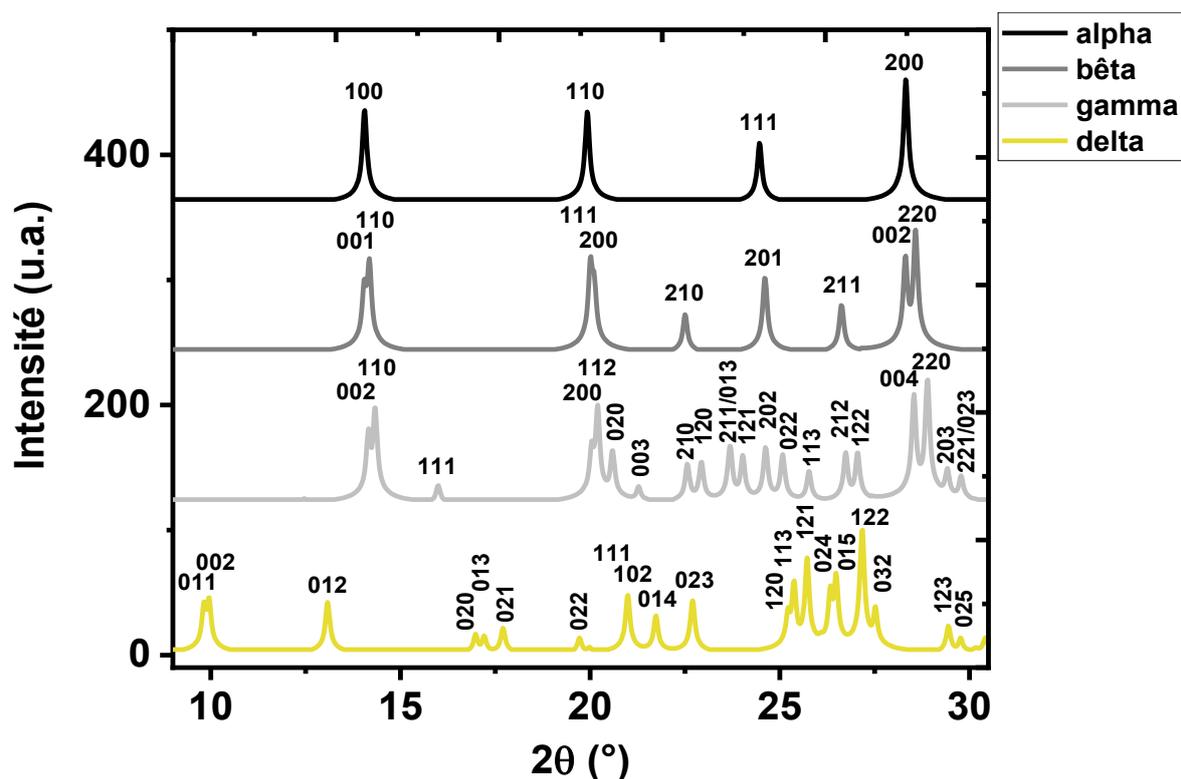


Figure 1 Diffractogrammes aux rayons X théoriques des différents polymorphes de CsPbI<sub>3</sub>, sous les formes delta jaune orthorhombique, gamma noire orthorhombique, beta noire quadratique et alpha noire cubique (du bas vers le haut).

D'après les travaux de Marronnier et coll. sur poudres de  $\text{CsPbI}_3$  placées dans un capillaire et broyées en présence de poudre de  $\text{SiO}_2$  (élevé sous vide et scellé à la flamme à  $10^{-4}$  mbar), il est possible d'obtenir la phase cubique alpha à partir de la phase orthorhombique delta en chauffant cette dernière à  $320^\circ\text{C}$ . Deux transitions structurales supplémentaires ont ensuite lieu à  $180^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$  en refroidissant l'échantillon, respectivement vers les phases quadratique beta puis orthorhombique gamma. La phase gamma (noire) peut être conservée plusieurs heures à température ambiante mais transite systématiquement vers la phase delta (jaune) avec le temps ou lorsque la phase est exposée à l'air ambiant chargé en humidité. L'humidité accélère la dégradation de la phase noire qui présente naturellement une instabilité thermodynamique du fait de son faible facteur de tolérance ( $t \sim 0,8$ ) qui ne permet pas de stabiliser durablement la structure de type pérovskite. Toutefois, comme nous allons le voir, cette structure cristallise spontanément à température ambiante à partir d'une solution liquide déposée par *spin-coating*. La cristallisation du film liquide est observée par analyse *in-situ* dans un premier temps comme montré sur la Figure 2a). Dans un second temps, des traitements thermiques flash ont été réalisés afin d'observer l'impact de la température sur la stabilité et la microstructure des films minces (Figure 2b).

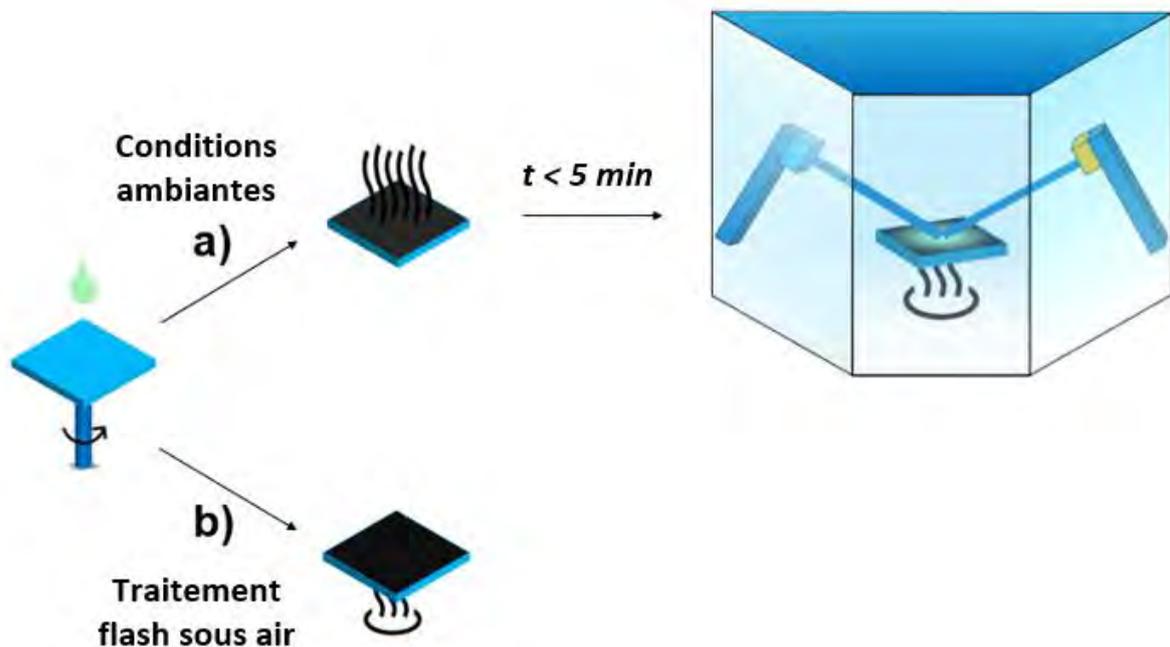


Figure 2 Schémas des procédés de préparation de films minces par spin-coating a) suivi de la diffraction des rayons X *in-situ* en température et b) du traitement thermique flash sous air.

## 2) Cristallisation et changements de phases de CsPbI<sub>3</sub> et CsPbI<sub>2</sub>Br en présence de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> sur ITO analysés par DRX *in-situ* sous azote

### a) Etudes de CsPbI<sub>3</sub> et CsPbI<sub>2</sub>Br

Les résultats de l'analyse par DRX *in-situ* obtenus pour la phase CsPbI<sub>3</sub> déposée sur ITO et analysée sous azote sont tracés sur la Figure 3. Sur le premier diffractogramme réalisé à température ambiante (30°C dans la chambre de diffraction), des pics de diffraction sont déjà observés, prouvant la capacité du film de la solution de pérovskite à cristalliser spontanément même à température ambiante. La phase cristalline affinée à partir de ce diffractogramme composé de pics dédoublés correspond à la phase noire orthorhombique de la composition CsPbI<sub>3</sub>, autrement appelée phase « gamma » (voir Figure 4a). Cette structure pérovskite possède un gap d'environ 1,7 eV et présente donc un fort intérêt pour des applications photovoltaïques. Il est également important de noter que dans cette étude, seul le DMSO a été utilisé comme solvant. La cristallisation spontanée en phase noire ne peut donc pas être due à l'introduction de cations organiques de type DMA<sup>+</sup> pouvant apparaître par réaction du DMF et du HI [2]. Dans un travail précédent portant sur la description des polymorphes de la phase CsPbI<sub>3</sub>, Marronnier et coll. ont calculé une énergie de formation plus faible pour la phase gamma que pour la phase delta. Notre résultat est donc cohérent avec ces prédictions car il montre que la phase noire se forme préférentiellement par cristallisation d'une solution liquide de pérovskite, bien que la phase jaune soit généralement plus stable en conditions ambiantes [7]. L'affinement de ce diffractogramme à 30°C en utilisant le groupe d'espace *Pnam* donne les paramètres de maille :  $a = 8,853(3)$ ,  $b = 8,588(3)$  et  $c = 12,477(1)$  Å, très proches des paramètres rapportés par Sutton et coll. (voir Figure 4a) [8]. Cette structure est donc conforme à la forme orthorhombique noire (gamma) généralement mise en évidence après un traitement thermique. Les deux pics dédoublés à 14,4 et 28,8° en 2θ correspondent respectivement aux plans (002)/(110) et (004)/(220) dans le système orthorhombique, comme représenté en vision 3D sur la Figure 5. Une intensité plus forte est observée sur le 2<sup>e</sup> ensemble de pics à 28,8°, ce qui suggère que la cristallisation s'opère au cours de l'enregistrement du diffractogramme de rayons X. Il apparaît également que les autres pics normalement observés à 20° en 2θ ne sont quasiment pas observables (voir Figure 1), ce qui indique qu'une orientation préférentielle a lieu pendant cette cristallisation. Mentionnons ici qu'une partie des cellules solaires ayant les meilleurs rendements dans la littérature possèdent des diffractogrammes semblables avec une texture prononcée [1], [6], [9]–[12].

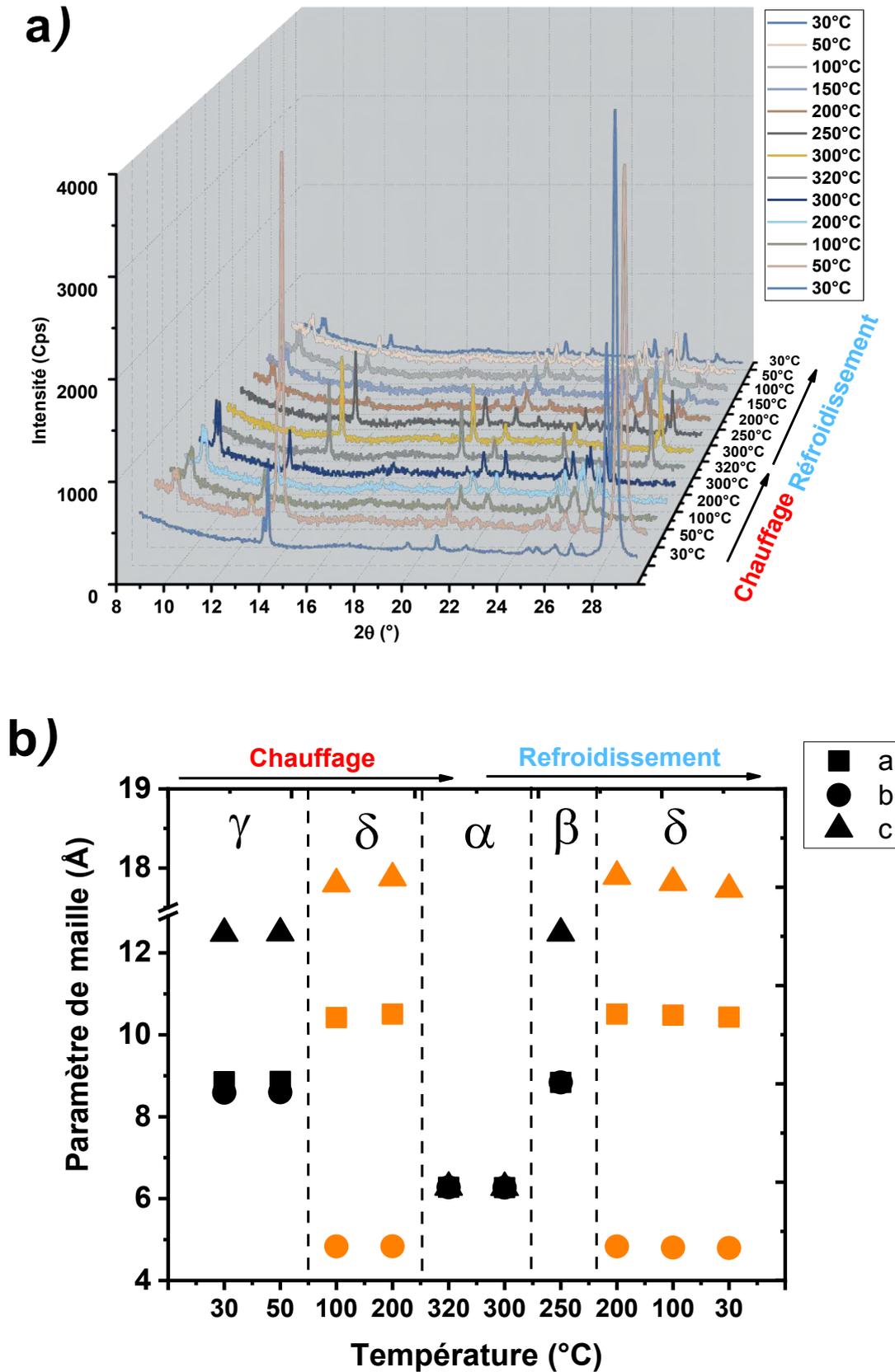


Figure 3 a) Diffractogrammes des rayons X in-situ en température de CsPbI<sub>3</sub> déposée sur ITO et b) variations des paramètres de maille correspondants après affinement en utilisant le mode « pattern matching ».

Le pic dédoublé à  $20,2^\circ$  en  $2\theta$  est ainsi très faible en intensité et attribué aux plans d'indices de Miller (200)/(112). D'autres plans de diffraction apparaissent avec une faible intensité à  $22,7^\circ$  ((210)/(120)),  $25^\circ$  ((202)/(022)) et  $27,1^\circ$  ((212)/(122)) qui sont appartenent à la phase gamma. En chauffant à  $50^\circ\text{C}$ , ces pics sont conservés même si on observe une légère diminution en intensité du pic à  $28,8^\circ$  en  $2\theta$ . Toutefois, de nouveaux pics caractéristiques de la phase delta jaune apparaissent à  $9,9^\circ$  et  $27,1^\circ$ . Les pics correspondant à la phase noire disparaissent complètement à  $100^\circ\text{C}$  et la phase delta est affinée à partir du diffractogramme correspondant avec les paramètres  $a = 10,422(1)$ ,  $b = 4,831(1)$  et  $c = 17,798(1)$  Å.

Cette phase jaune est observée jusqu'à  $320^\circ\text{C}$ , où la phase cubique « alpha » noire cristallise dans le groupe d'espace  $Pm-3m$  avec  $a = 6,277(1)$  Å, en accord avec les précédents travaux [7], [8], [13]. Au refroidissement, cette phase noire est conservée jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ , puis transite par la phase quadratique bêta noire à  $250^\circ\text{C}$  qui est caractérisée par un élargissement des pics et la réapparition de pics de diffraction supplémentaires à  $22,5^\circ$  (210) et  $25^\circ$  (201) dus à sa symétrie plus faible ( $a = b \neq c$  pour le système quadratique). A  $200^\circ\text{C}$ , les pics caractéristiques de la phase jaune sont à nouveau observés tandis que les pics attribués à la phase noire ont complètement disparu. Ces observations contrastent avec les résultats de Marronnier et Sutton qui montrent la transition de la phase cubique vers la phase quadratique à  $284^\circ\text{C}$  puis orthorhombique à  $187^\circ\text{C}$  sur poudre lors du refroidissement de la phase cubique obtenue à  $314^\circ\text{C}$ . Cependant, Näsström et coll. ont également observé que des films minces de  $\text{CsPbI}_3$  refroidis de  $320^\circ\text{C}$  à  $240^\circ\text{C}$  montrent une transition structurale de la phase noire alpha vers la phase bêta puis vers la phase delta jaune directement en-dessous de  $180^\circ\text{C}$ , sans passer par la phase gamma noire habituellement stable à température ambiante [13]. L'étude de Näsström et la nôtre étant réalisées sur films minces tandis que Marronnier et Sutton ont fait leurs observations sur des échantillons pulvérulents, il est probable que la forme sous laquelle se présente le matériau influe sur les transitions de phases. Näsström et coll. ont également montré qu'une faible vitesse de refroidissement (de  $2,5$  K/min dans leur étude), peut donner assez de temps à la phase pour se convertir vers la phase delta aux alentours de  $180^\circ\text{C}$ . Cette température coïncide avec la transition de la phase bêta vers la phase gamma d'après Marronnier et coll. Dans notre étude, la température de refroidissement est fortement influencée par l'inertie thermique de la chambre de diffraction et proche de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  à haute température. Il apparaît que même avec un refroidissement relativement rapide par rapport à Näsström, les mêmes observations soient faites sur les températures de transitions structurales observées pour  $\text{CsPbI}_3$ .

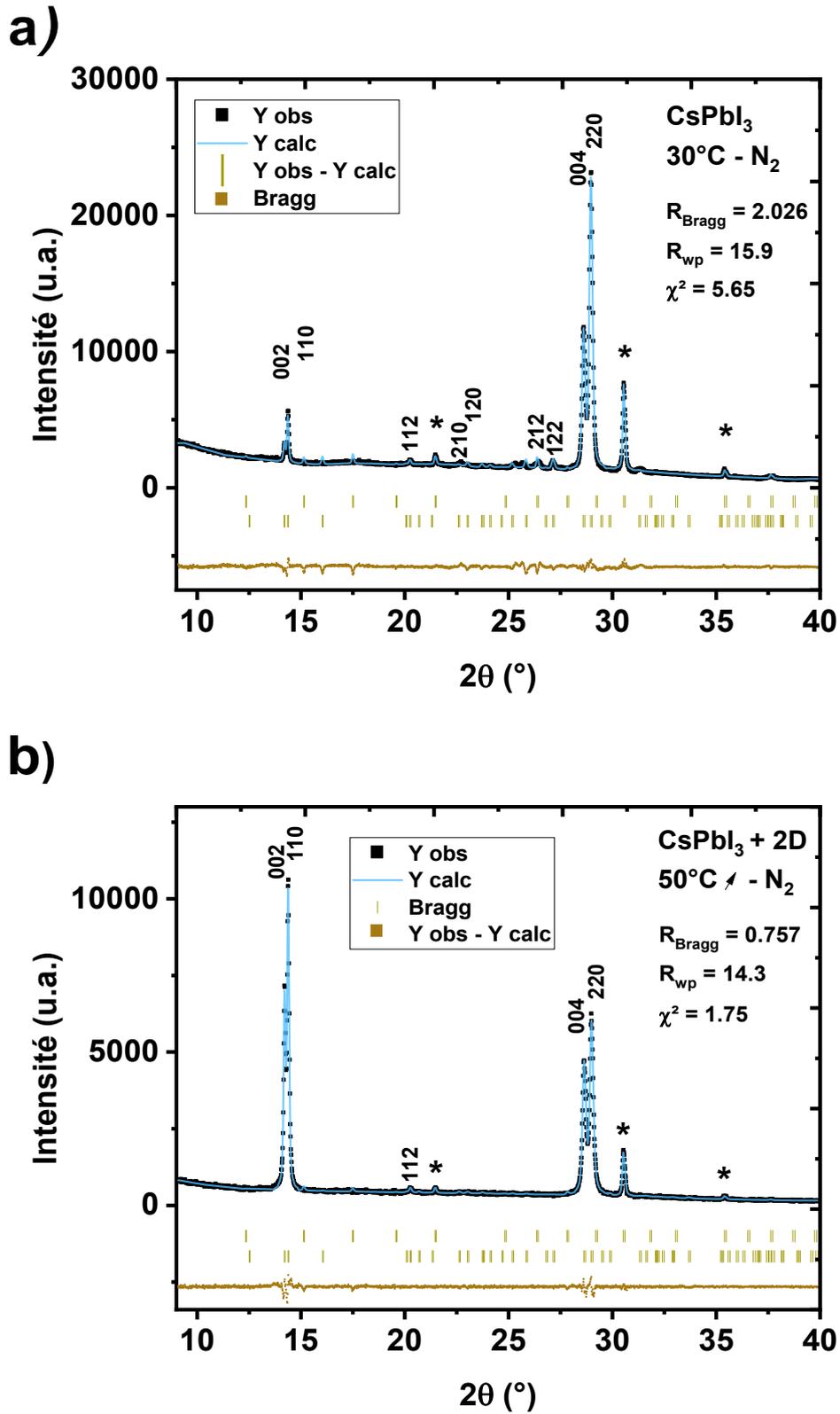


Figure 4 DRX enregistrés et après affinement par « pattern matching » de la phase orthorhombique gamma de a)  $\text{CsPbI}_3$  à  $30^\circ\text{C}$  sous azote et b) du mix  $\text{CsPbI}_3/2\text{D}$  à  $50^\circ\text{C}$  sous azote (\*=substrat d'ITO).

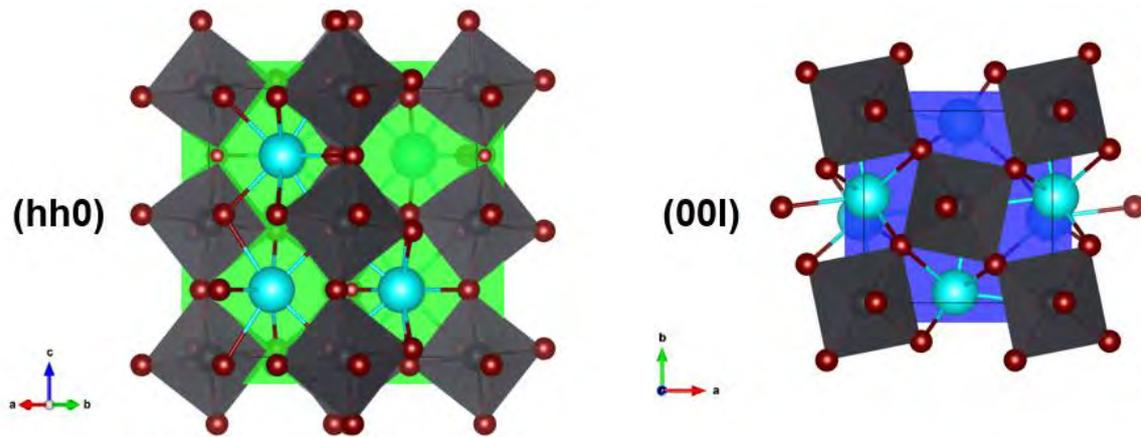


Figure 5 Vues 3D suivant les orientations perpendiculaires aux plans  $(110)$  en vert et  $(002)$  en bleu de la phase gamma de  $\text{CsPbI}_3$ .

Dans le but de stabiliser la structure pérovskite gamma, il est courant de substituer partiellement l'iode sur le site X par le brome. Ce dernier est un halogène situé au-dessus de l'iode dans le tableau périodique, qui possède donc un environnement chimique semblable avec un rayon ionique légèrement plus faible (1,96 Å pour  $\text{Br}^-$  contre 2,20 Å pour  $\text{I}^-$ ). Cette substitution permet d'augmenter légèrement le facteur de tolérance de 0,850 à 0,854, ce qui participe à stabiliser la structure pérovskite. La structure  $\text{CsPbBr}_3$  est par exemple stable en conditions ambiantes avec un facteur  $t = 0,862$  [13]. Ses applications dans le domaine du photovoltaïque sont cependant moins intéressantes étant donné son gap optique de 2,3 eV qui ne lui permet pas d'absorber les longueurs d'onde au-dessus de 540 nm, qui représentent une partie importante du spectre solaire. Les films de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  ont été préparés de manière semblable en dissolvant les sels de précurseurs dans le DMSO en proportions stœchiométriques par substitution partielle de l'iodure de plomb (II) par le bromure de plomb (II). Les diffractogrammes des rayons X par mesures *in-situ* obtenus pour  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , sont présentés sur la Figure 6. Comme observé pour  $\text{CsPbI}_3$ , la phase cristallise spontanément à 30°C pour former la phase gamma avec toutefois des traces de la phase jaune mis en évidence par la présence des pics caractéristiques à 10,0° et 27,1° en  $2\theta$ . La structure de la phase noire (majoritaire) est affinée à l'aide des pics présents à 14,6°, 20,6° et 29,2° en  $2\theta$  qui contiennent tous deux contributions comme le montre le diffractogramme aux rayons X de la structure théorique orthorhombique, avec  $a = 8,602(5)$ ,  $b = 8,454(6)$  et  $c = 12,146(2)$  Å. Suite à la substitution de 33% d'iode par du brome, un décalage des pics de diffraction vers les grands angles est observé, ce qui traduit une diminution des paramètres de maille. Les pics présentent une largeur à mi-hauteur plus élevée que pour  $\text{CsPbI}_3$ , suggérant une taille de cristallites plus faible. La croissance s'opère de manière moins orientée que pour  $\text{CsPbI}_3$  car le pic à 20,6° présente une intensité semblable aux autres pics de diffraction.

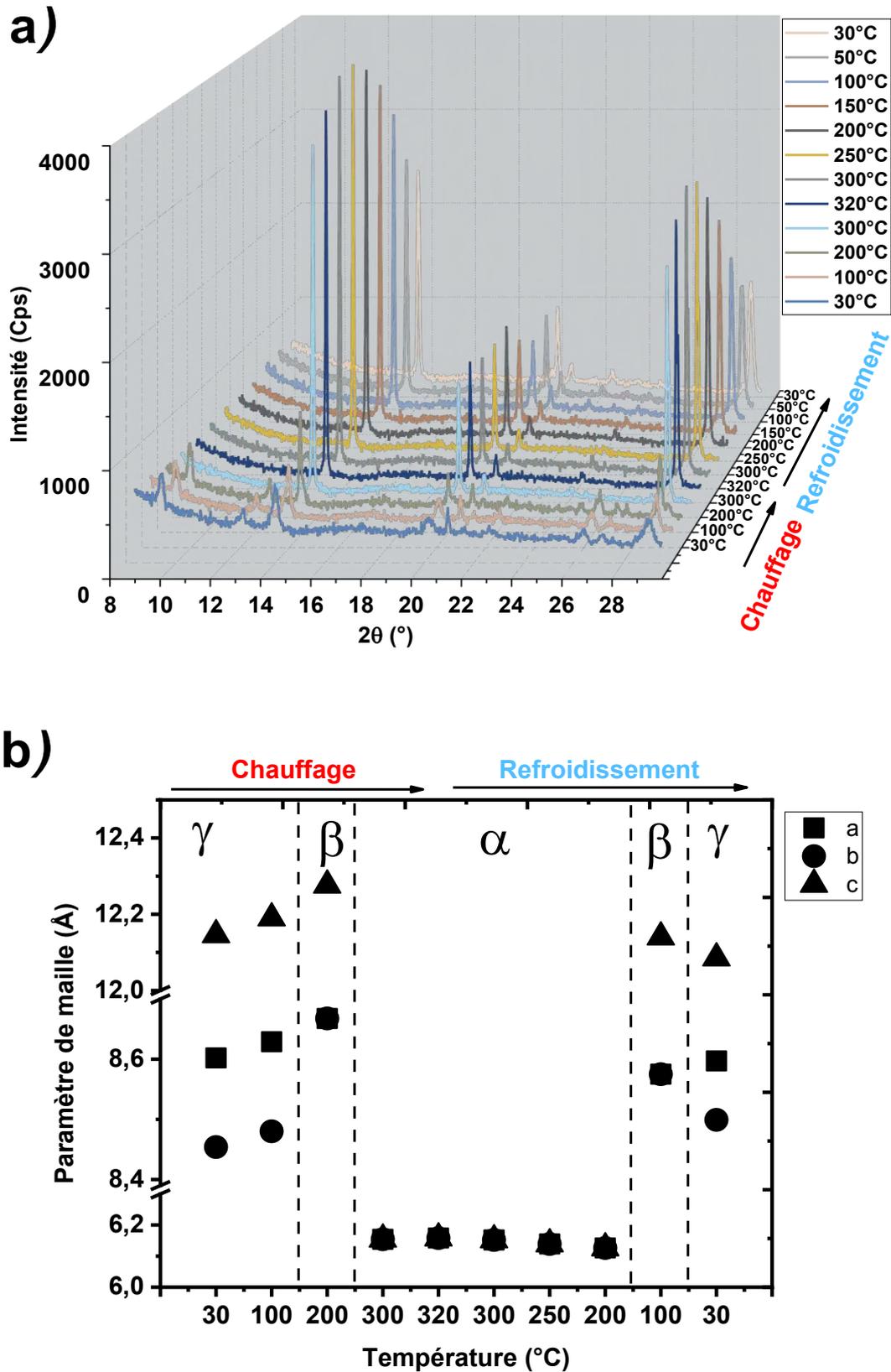


Figure 6 a) Diffractogrammes des rayons X in-situ en température de CsPbI<sub>2</sub>Br déposée sur ITO et b) variations des paramètres de maille correspondants après affinement en utilisant le mode « pattern matching ».

En augmentant la température au-delà de 50°C, les pics correspondants à la phase noire augmentent en intensité tandis que ceux de la phase jaune restent semblables. Proche de 200°C, les paramètres de maille tendent vers la même valeur. La forme quadratique a ainsi pu être utilisée pour affiner ce diffractogramme. La phase alpha est observée à partir de 300°C. La transition vers la phase cubique a donc lieu environ 20°C plus tôt que pour CsPbI<sub>3</sub>, ce qui est cohérent avec la présence de brome dans la structure cristalline qui influence les transitions de phase avec la température. Cette observation a également été faite par Näsström et coll. sur le diagramme de phase de CsPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> avec x = 0,33. Dans leurs travaux, le paramètre de maille  $a = 6,170 \text{ \AA}$  a été déterminé à 300°C, en accord avec notre valeur  $a = 6,154(1) \text{ \AA}$  à la même température. Des analyses par spectroscopie dispersive en énergie (EDS) réalisées sur nos films montrent une stœchiométrie expérimentale de CsPbI<sub>2,05</sub>Br<sub>0,95</sub> très proche de celle recherchée (voir Figure 7).

Element	At. No.	Line s.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	Element	At. No.	Line s.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]
Bromine	35	K-Serie	0.00	0.00	0.00	Bromine	35	K-Serie	12.18	12.18	20.38
Iodine	53	L-Serie	56.81	56.81	64.28	Iodine	53	L-Serie	42.75	42.75	45.03
Cesium	55	L-Serie	14.96	14.96	16.16	Cesium	55	L-Serie	15.32	15.32	15.41
Lead	82	L-Serie	28.23	28.23	19.56	Lead	82	L-Serie	29.74	29.74	19.19
			<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>				<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Figure 7 Analyse par spectroscopie dispersive en énergie (EDS) couplée au microscope électronique à balayage avec cartographie élémentaire. Valeurs tabulées pour CsPbI<sub>3</sub> (gauche) et CsPbI<sub>2</sub>Br (droite) ci-dessus.

Lors du refroidissement, seule la phase noire de CsPbI<sub>2</sub>Br est observée jusqu'à température ambiante, contrairement à la phase CsPbI<sub>3</sub> pour laquelle la phase jaune était majoritaire en dessous de 200°C. La phase cubique est conservée jusqu'à environ 200°C et la phase quadratique est déterminée pour le scan à 100°C avec le groupe d'espace  $P4/mbm$  et les paramètres  $a = b = 8,575(1)$ , et  $c = 12,140(1) \text{ \AA}$ . Lors du retour à la température ambiante, les pics de diffraction montrent des épaulements et de nouveaux pics apparaissent, suggérant une transition de phase vers la structure gamma avec les paramètres  $a = 8,602(5)$ ,  $b = 8,454(6)$  et  $c = 12,146(2) \text{ \AA}$ . La microstructure des films de CsPbI<sub>3</sub> et CsPbI<sub>2</sub>Br montre la présence de trous dans les deux cas après la procédure d'analyse *in-situ* (voir Figure 8). Ce phénomène peut s'expliquer par la durée de la procédure qui est de l'ordre de 5 heures au total avec différents paliers de température notamment à des valeurs élevées (jusqu'à 320°C). Ce type de traitement n'est pas optimal pour obtenir une bonne microstructure pour un dispositif photovoltaïque mais nous a permis d'étudier précisément les différentes formes et les transitions cristallines qui ont lieu avec la température.

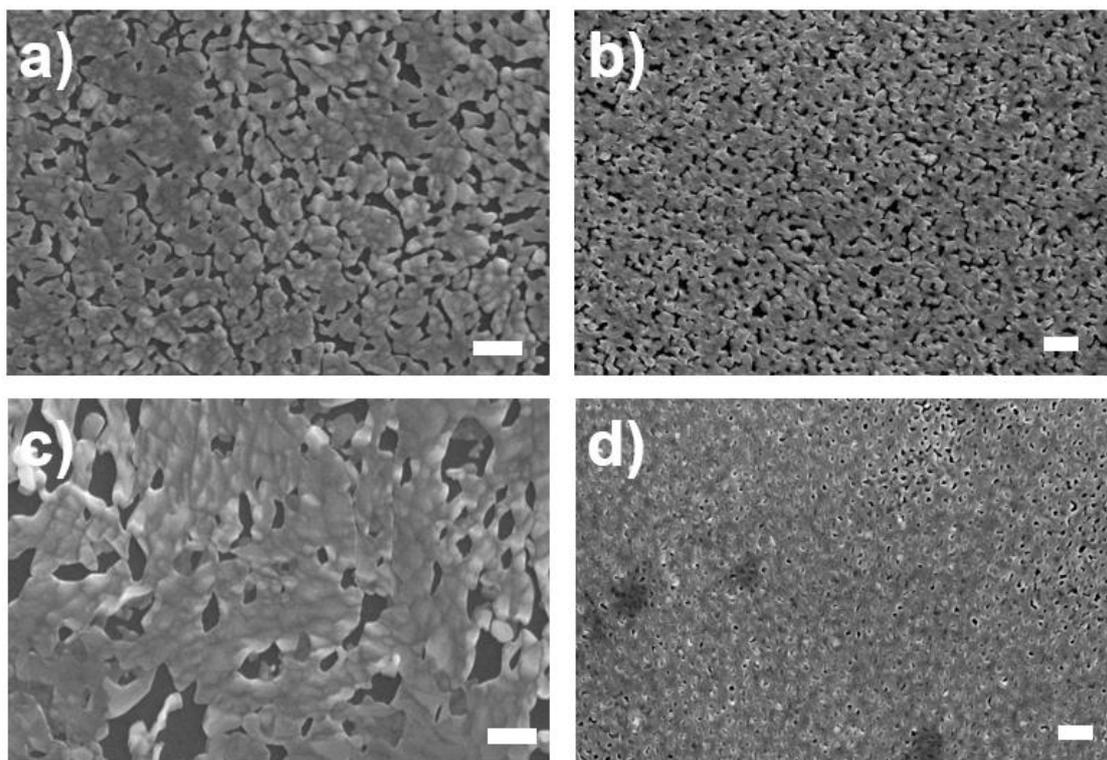


Figure 8 Images MEB des microstructures de films de pérovskites a)  $\text{CsPbI}_3$ , b)  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , c)  $\text{CsPbI}_3/2\text{D}$  et d)  $\text{CsPbI}_2\text{Br}/2\text{D}$  après traitements thermiques et analyses DRX in-situ sous azote (barre = 1  $\mu\text{m}$ )

## b) Détermination du taux d'addition optimal de $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ dans la phase $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ pour la stabilisation de la phase noire

Afin de déterminer le taux de phase « 2D » optimal à introduire dans la phase 3D pour améliorer sa stabilité, une étude systématique par DRX a été réalisée avec un ratio croissant de mix 2D/3D. Les diffractogrammes ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 9. La référence 3D montre des pics de diffraction faibles en intensité à  $14,8^\circ$ ,  $20,8^\circ$  et  $29,7^\circ$  en  $2\theta$  tandis que des pics de diffraction correspondant à la phase jaune sont présents à  $10,2^\circ$ ,  $13,4^\circ$  et  $27,0^\circ$  en  $2\theta$ . Le pic du FTO situé à  $26,7^\circ$  en  $2\theta$  est souvent épaulé avec le pic principal de la phase jaune à  $27,0^\circ$ . Lorsque la phase « 2D » est introduite à hauteur de 5% molaire, une nette augmentation de l'intensité est observée sur tous les pics de diffraction de la phase noire, tandis que les pics de la phase jaune ont totalement disparu. Il apparaît également que les pics à  $14,8^\circ$  (plans (110)/(002)) et à  $29,7^\circ$  (plans (220)/(004)) de la phase noire présentent systématiquement une intensité beaucoup plus élevée relativement au pic situé à  $20,8^\circ$  (plan (112)). Ce phénomène provient de l'orientation préférentielle des plans lors de la croissance du film qui est favorisée dans certaines directions. Ce type de morphologie présenterait moins de défauts cristallins et donc probablement de meilleures propriétés de conduction des porteurs de charges.

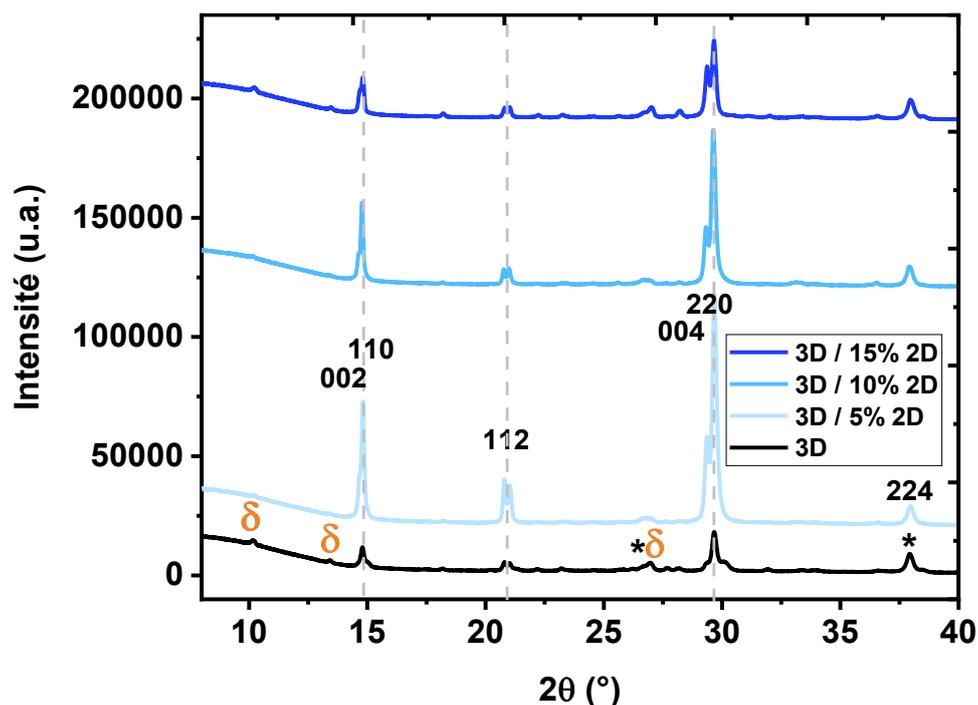


Figure 9 Diffractogrammes au rayons X obtenus sur films minces de pérovskites 3D et mix 3D/2D avec différents rapports molaires et déposés sur substrat de FTO (\* = FTO).

Lorsque le taux de « 2D » est introduit à hauteur de 10% et 15%, une diminution graduelle de l'intensité des pics de diffraction est observée. Cela traduit une diminution de la cristallinité du dépôt, un abaissement probable de la symétrie et l'augmentation de contraintes qui empêchent les plans atomiques de diffracter en phase. Un taux de « 2D » dans la phase 3D entre 5 et 10% semble donc être le meilleur compromis de ce point de vue. Cette valeur a également été confirmée par Li et coll. lors de l'introduction de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  dans la phase  $\text{CsPbI}_{2,5}\text{Br}_{0,5}$  où le ratio optimal est de 7,5% [14]. Un ratio 2D/3D de 7,5/100 sera donc utilisé dans la suite de notre travail. Les photographies des films minces correspondants et observés sur la Figure 10 montrent un aspect plus foncé des films où la phase « 2D » est introduite.



Figure 10 Photographies des films minces de pérovskites 3D et mix 3D + 5, 10 et 15 % mol. 2D (de gauche à droite) sur substrats de FTO.

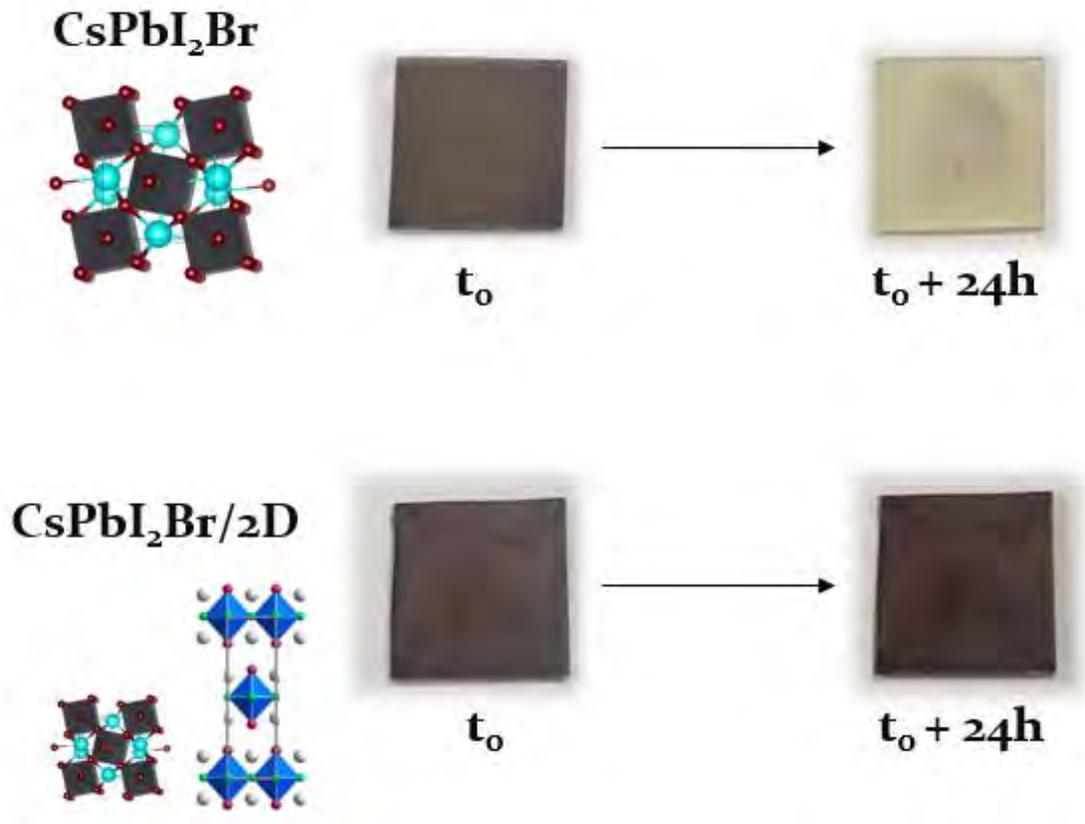


Figure 11 Vieillessement de films minces de pérovskites 3D et mix 3D/2D sur substrats de FTO.

Les photographies des dépôts des phases 3D et mix 3D/2D (7,5% molaire de « 2D ») après 1 jour de vieillissement en conditions ambiantes (20°C et ~40% humidité relative) sont présentés sur la Figure 11. L'apparition nette de la phase jaune est notée pour la référence, tandis que le mix 3D/2D (7,5% molaire de « 2D ») conserve sa couleur noire. Les diffractogrammes aux rayons X correspondant à ces deux échantillons sont présentés sur la Figure 12. Tandis qu'une disparition des pics de diffraction correspondant à la phase noire est à noter pour la référence, ces mêmes pics sont conservés et inchangés pour le mix 3D/2D. De plus, aucun des pics de diffraction de la phase jaune n'est observé pour le mix. La microstructure analysée au microscope électronique à balayage nous renseigne également sur l'amélioration de la qualité du dépôt lorsque la phase « 2D » est introduite. Dans le cas de la référence, le dépôt est constitué de particules de tailles très différentes avec un faible recouvrement et une connexion inter-grains parfois inexistante, qui se traduit par la présence de crevasses et de trous dans le dépôt. Les grains semblent également avoir cru les uns sur les autres dans certains cas. Cette morphologie de dépôt pourrait provoquer des courts-circuits et sera donc à éviter dans un dispositif optoélectronique.

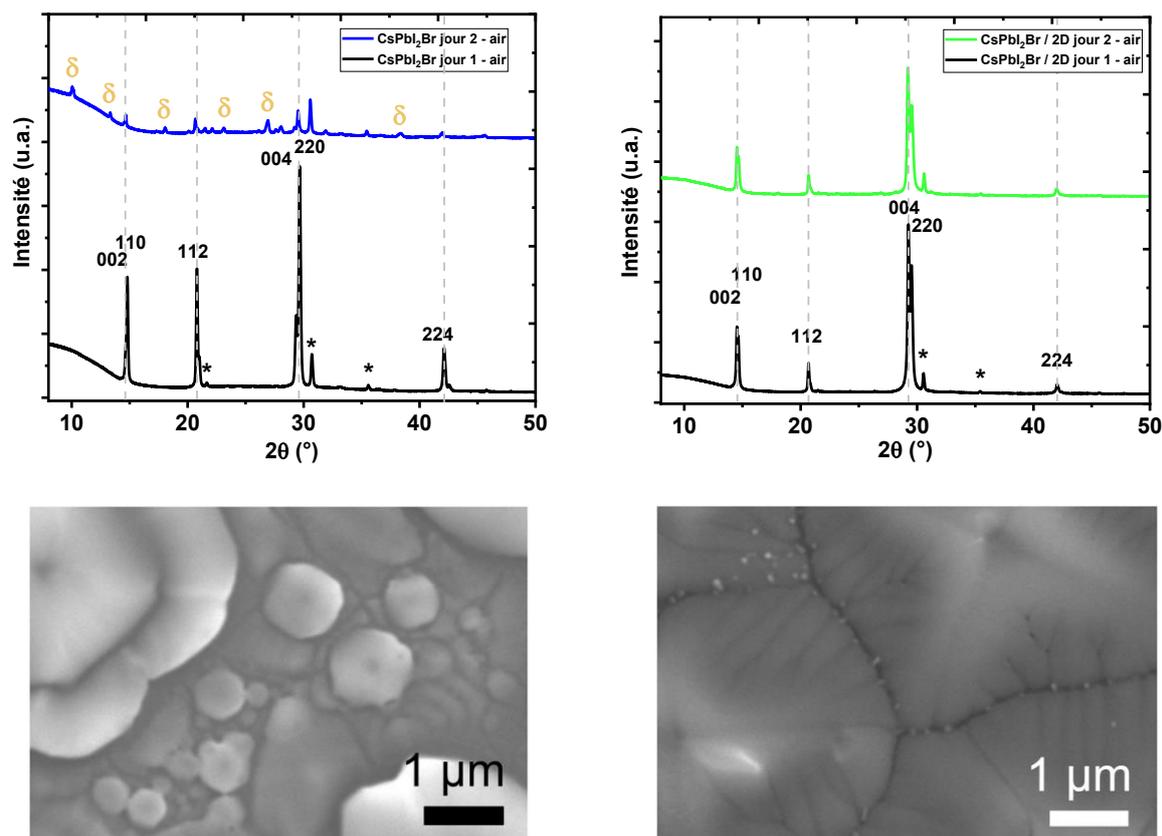


Figure 12 Diffractogrammes aux rayons X de films minces de pérovskites 3D (gauche) et mix 3D/2D (droite) déposés sur substrats d'ITO, obtenus le jour de la synthèse et après 24h de vieillissement sous air et images MEB correspondantes.

La microstructure du mix 3D/2D est beaucoup plus homogène et se présente sous la forme de gros grains, de tailles supérieures au micromètre, connectés entre eux, donnant lieu à des joints de grains fins et bien définis. D'après plusieurs travaux de la littérature, une taille de grains plus élevée apporte de meilleures performances photovoltaïques [4], [15]–[17]. Bien que certaines autres études pointent vers l'amélioration de la stabilité de certaines phases de type pérovskite lorsque la taille de grains est plus faible, il est de bonne augure d'observer un tel changement sur la microstructure des films minces qui est généralement liée à une amélioration des mobilités des porteurs de charges, une diminution des niveaux pièges et une augmentation du rendement de conversion photovoltaïque [18]–[21]. Les tracés de Tauc de ces deux matériaux sur le domaine UV-Visible sont présentés sur la Figure 13. Le gap optique déterminé par ce tracé est de 1,87 eV ( $\lambda \sim 665$  nm) pour les deux matériaux. L'ajout de phase 2D ne modifie donc pas le gap optique de la pérovskite. En revanche, l'absorption pour les faibles longueurs d'onde proche de 2,75 eV (450 nm) est significativement plus importante pour le mix 3D/2D. Etant donné le gap optique de la phase 2D qui montre un seuil d'absorption à partir de 450 nm d'après nos observations sur poudres dans le chapitre 3, cette augmentation significative de l'absorption de lumière dans la zone de 300 à 450 nm peut en partie être attribuée à la présence de la phase 2D.

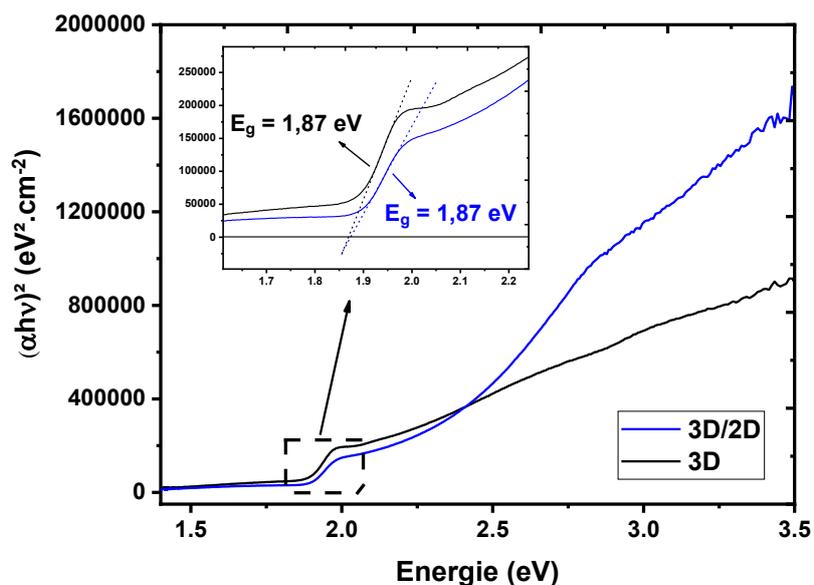


Figure 13 Tracé de Tauc (pour un gap direct) des films minces de phases 3D et mix 3D/2D sur substrats de FTO.

Les tracés de Tauc prennent en compte l'épaisseur du dépôt dans le calcul du coefficient d'absorption  $\alpha$ . La meilleure absorption du mix 3D/2D n'est donc pas simplement due à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt (de 240 nm à 340 nm en moyenne entre la phase 3D et le mix 3D/2D), mais serait également provoquée par la présence de la phase « 2D ». Les analyses par diffraction des rayons X *in-situ* en température qui suivent ont permis d'étudier précisément les différences qui s'opèrent lors du traitement thermique des phases 3D et mix 3D/2D.

### c) Etudes de CsPbI<sub>3</sub>/2D et CsPbI<sub>2</sub>Br/2D

Les diffractogrammes de rayons X *in-situ* obtenus sur le mix CsPbI<sub>3</sub>/2D ainsi que l'évolution des transitions cristallines et des paramètres de maille en fonction de la température sont présentés sur la Figure 14. A 30°C pour le premier scan, seuls les pics de diffractions du substrat d'ITO peuvent être observés. Cette observation, reproductible sur au moins 3 échantillons différents, suggère le ralentissement de la cristallisation induit par la présence de la phase « 2D » par rapport aux tests réalisés avec la phase 3D seule. L'utilisation de chlorure est déjà bien référencée dans la littérature et permet souvent d'améliorer la qualité du dépôt en modifiant la cinétique de cristallisation [22]–[25].

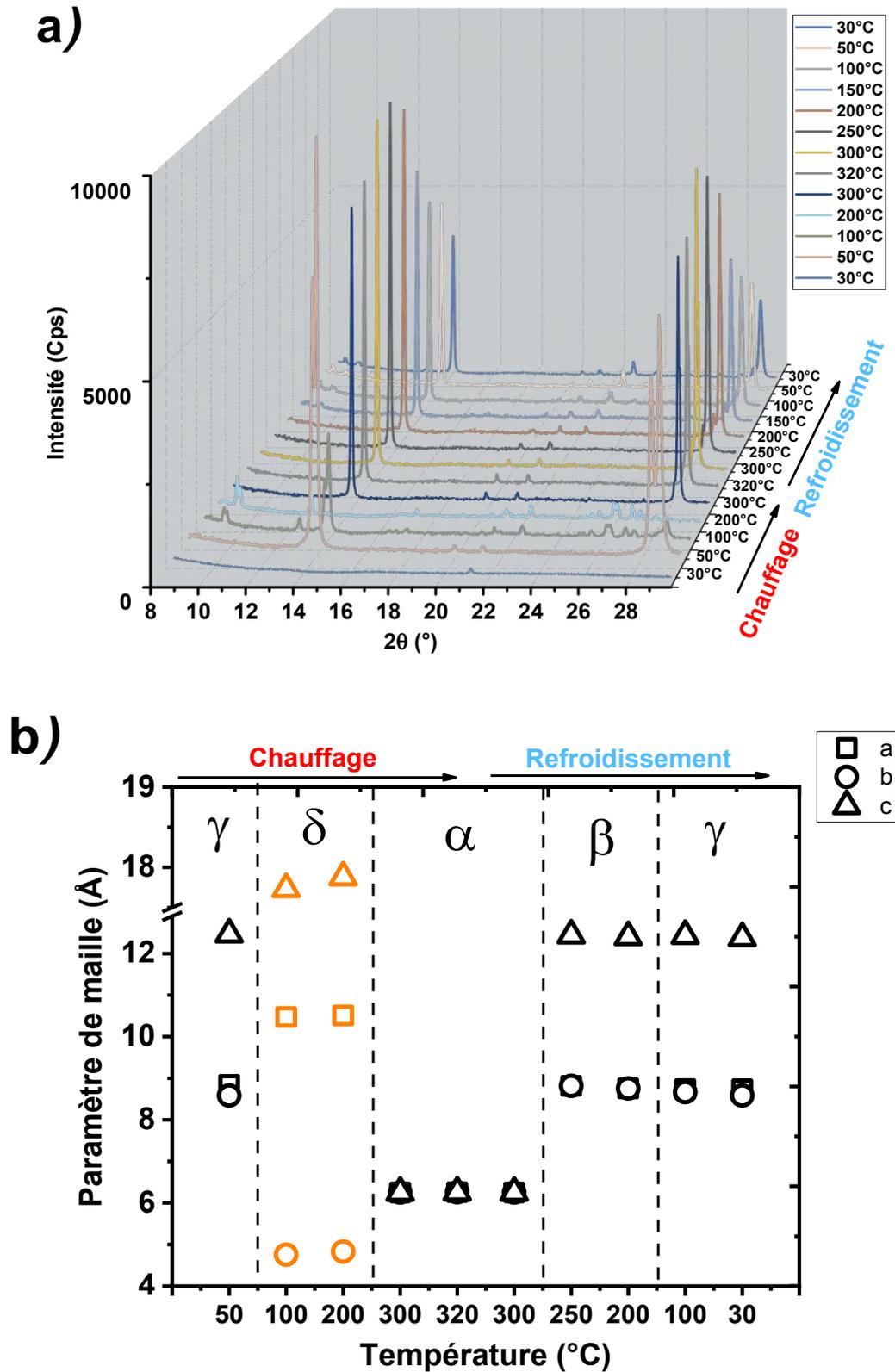


Figure 14 a) Diffractogrammes des rayons X obtenus in-situ en température pour CsPbI<sub>3</sub>/2D déposé sur ITO et b) variations des paramètres de maille correspondants après affinement en utilisant le mode « pattern matching ».

Les pics de la phase gamma peuvent être indexés avec les paramètres de maille  $a = 8,838(5)$ ,  $b = 8,584(4)$  et  $c = 12,464(1)$  Å, ce qui correspond à une légère contraction de la maille cristalline par rapport à la phase 3D seule (où  $a = 8,853(3)$ ,  $b = 8,588(3)$  et  $c = 12,477(1)$  Å). Cet effet peut s'expliquer par un ancrage de la phase « 2D » lors de la croissance du film, mais également par une substitution partielle de l'iode et du chlore. Les deux ensembles de pics observés à  $14,4^\circ$  et  $28,9^\circ$  en  $2\theta$  montrent ici aussi une forte orientation préférentielle attribuée aux directions [00l] et [hho]. L'intensité plus faible du second pic à  $28,9^\circ$  en  $2\theta$  suggère une transformation de phase qui a lieu au cours du scan, pour finalement tendre vers la phase jaune de manière significative à  $100^\circ\text{C}$ . Ainsi, bien que la phase cristallise dans la structure gamma spontanément, celle-ci est toujours très instable pour les composés contenant un grand taux d'iode, même avec l'ajout de phase « 2D ». A  $100^\circ\text{C}$ , l'intensité du pic de la phase gamma à  $14,4^\circ$  en  $2\theta$  est très faible car celle-ci est en train de se convertir en phase jaune (pics à  $9,9^\circ$ ,  $13^\circ$  et  $26^\circ$ ). L'intensité du pic à  $28,8^\circ$  en  $2\theta$  est encore plus faible, suggérant une perte totale de la phase gamma à la fin du scan à  $100^\circ\text{C}$ . Cette phase jaune ainsi formée est ensuite conservée en chauffant jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ . La phase alpha cristallise  $20^\circ\text{C}$  plus tôt que pour la phase pure, à  $300^\circ\text{C}$  et avec  $a = 6,250(1)$  Å puis  $a = 6,255(1)$  Å à  $320^\circ\text{C}$ . Il est intéressant de noter que dans ce cas, le pic situé à  $20^\circ$  en  $2\theta$ , attribué au plan (110) est très peu visible comparé aux pics situés à  $14,2^\circ$  et  $28,5^\circ$  ((100) et (200) pour la structure cubique). Une orientation préférentielle est ainsi observée pour la phase alpha CsPbI<sub>3</sub> à haute température, de manière similaire à la phase gamma cristallisant à l'ambiante. Cette observation contraste significativement avec la faible intensité des pics de diffraction de la phase CsPbI<sub>3</sub> seule à la même température, pour laquelle les 3 pics principaux (100), (110) et (200) possédaient une intensité semblable.

Lors du refroidissement du mélange CsPbI<sub>3</sub>/2D, une transition structurale vers la forme quadratique est observée à  $250^\circ\text{C}$  alors que les pics commencent à s'épauler. Ceci est dû à la réduction du degré de symétrie lors de la transition de phase de cubique vers quadratique. Cette structure est affinée avec les paramètres  $a = b = 8,816(1)$  et  $c = 12,441(1)$  Å. Une distorsion encore plus significative est observée à partir de  $100^\circ\text{C}$ , où la phase gamma est utilisée pour indexer le diffractogramme avec  $a = 8,736(1)$ ,  $b = 8,665(1)$  et  $c = 12,430(1)$  Å, alors que de légers pics de diffractions caractéristiques réapparaissent à partir de  $150^\circ\text{C}$  à  $9,3^\circ$  et  $9,9^\circ$ , qui correspondent respectivement à la phase « 2D » et à la structure delta jaune. La phase noire de CsPbI<sub>3</sub> est conservée jusqu'au retour à la température ambiante, bien que celle-ci ne soit pas totalement pure.

L'effet de la phase « 2D » sur la formation et la stabilisation de la phase noire de CsPbI<sub>3</sub> se révèle donc important. Alors que la phase noire est totalement perdue lors du refroidissement en

dessous de 250°C pour la phase 3D seule, l'intégration de phase « 2D » permet de conserver la phase noire majoritairement jusqu'à 30°C. L'insertion de phase « 2D » entraîne également un ralentissement de la cristallisation avec les premiers pics de diffraction apparaissant à 50°C au lieu de 30°C. La température de formation de la phase alpha est également réduite de 320°C à environ 300°C. Cette phase noire peut être conservée au moins une dizaine d'heures sous atmosphère d'azote, mais seulement quelques minutes lorsqu'elle est exposée à l'air et à l'humidité ambiante. La microstructure de ces films observée sur la Figure 8c montre des grains de l'ordre du micromètre agrégés et allongés et la présence de plus larges trous en comparaison de la phase 3D seule.

Les résultats obtenus pour le mix CsPbI<sub>2</sub>Br/2D par DRX *in-situ* sont tracés sur la Figure 15. Similairement aux observations précédentes, seuls les pics du substrat sont observés à 30°C. A 50°C et 100°C, les pics caractéristiques de la phase gamma apparaissent avec une faible intensité, démontrant ainsi la faible cristallinité du matériau à cette température. Les affinements réalisés à cette température montrent une phase gamma avec des valeurs de  $a$  et  $b$  très proches, qui contrastent avec les valeurs obtenues pour la phase CsPbI<sub>2</sub>Br pure. Cette observation suggère un gain de symétrie, de la forme orthorhombique vers une forme quadratique, où  $a = b$ . A 200°C, de faibles pics de diffraction de la phase jaune apparaissent dans le bruit de fond du diffractogramme, bien que la phase noire soit très largement majoritaire. Les paramètres de maille affinés dans le groupe d'espace  $P4/mbm$  sont  $a = b = 8,669(1)$  et  $c = 12,175(1)$  Å. En chauffant à 300°C, l'intensité des pics de diffraction de la phase noire est décuplée, traduisant la transition vers la phase cubique alpha avec les paramètres de maille  $a = 6,138(1)$  Å et  $a = 6,143(1)$  Å pour 320°C. Une forte orientation de la structure du film selon la direction [001] est mise en évidence, alors que les pics des plans de diffraction (110) et (111) habituellement observés à 19,9° et 24,5° ne sont pas présents sur notre diffractogramme de rayons X. En refroidissant à 200°C, aucune transition de phase n'est observée alors que le volume de la maille cubique déterminé se contracte. A 100°C, l'élargissement observé sur les pics suggère une baisse de symétrie, caractérisée après affinement par la phase quadratique bêta. Cette transition s'accompagne par la réapparition d'un nouveau pic de diffraction à 23°, correspondant au plan (210). Finalement, la phase gamma est utilisée pour affiner le scan obtenu à 30°C qui donne les paramètres  $a = 8,584(1)$ ,  $b = 8,444(1)$  et  $c = 11,995(1)$  Å. Les pics de l'analyse au retour à température ambiante sont fins et intenses. Une faible distorsion des octaèdres et un film avec une orientation cristalline semblent donc être conservés entre 320°C et 30°C. À température ambiante, la phase CsPbI<sub>2</sub>Br pure présentait pourtant une intensité très faible des pics par rapport à celle formée à

320°C. L'ajout de phase « 2D » favoriserait donc la formation et la conservation de l'orientation préférentielle selon la direction (110)/(002) de la structure gamma à température ambiante.

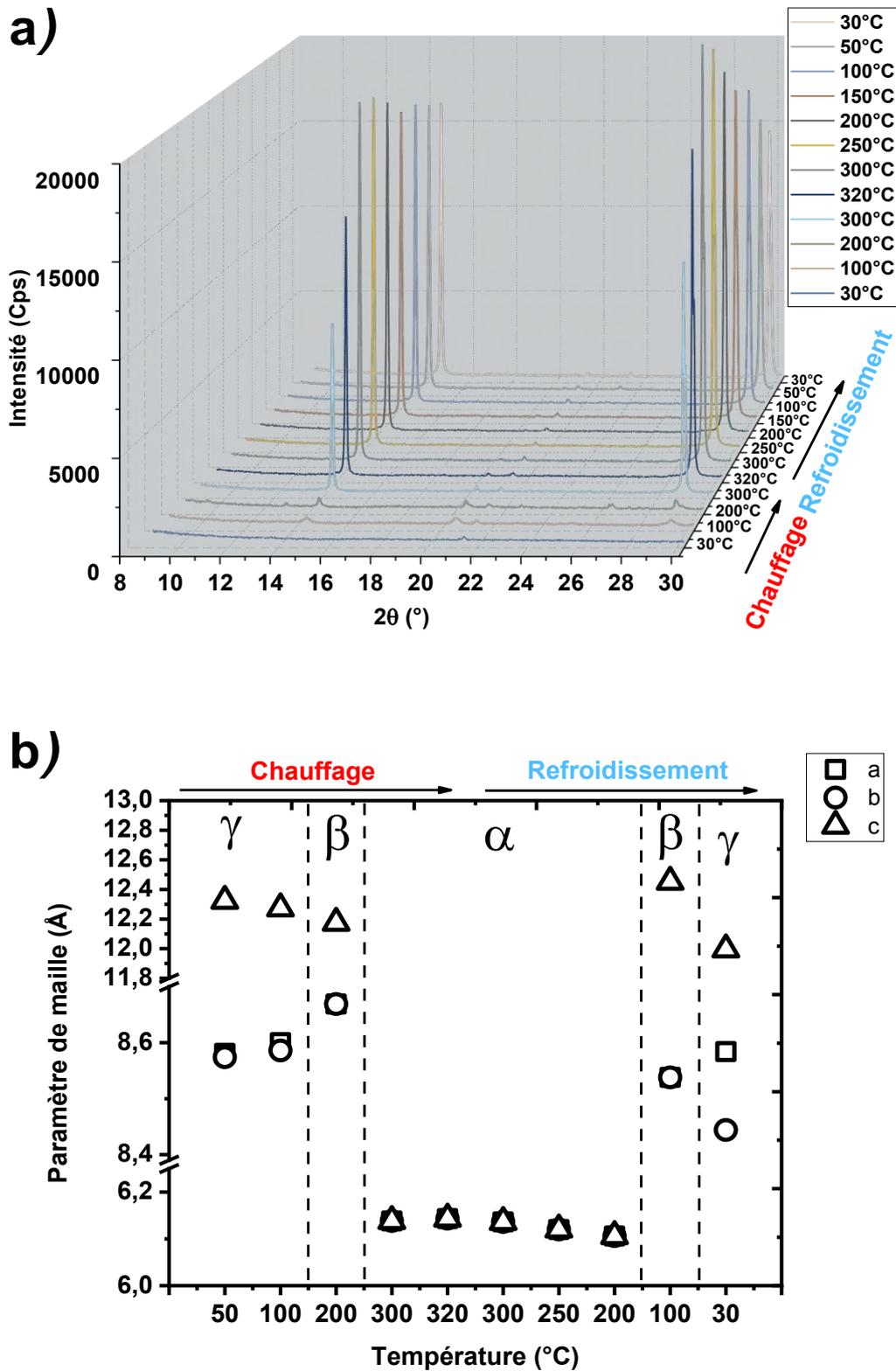


Figure 15 a) Diffractogrammes des rayons X in-situ en température de CsPbI<sub>2</sub>Br/2D déposé sur ITO et b) variations des paramètres de maille après affinement en utilisant le mode « pattern matching ».

d) Interface entre  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  et  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ 

Durant ces travaux de thèse, un article portant sur la stabilisation de  $\text{CsPbI}_{2,5}\text{Br}_{0,5}$  par l'ajout de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  est venu confirmer nos premières observations [14]. Li et coll. ont en effet montré une amélioration de 6,6 à 14,4% du rendement de conversion photovoltaïque lors de la réalisation de tels dispositifs avec un mix 3D/2D. Cette amélioration du rendement est attribuée à une meilleure compacité du film, la passivation des défauts et une plus grande taille de grains qui améliore la mobilité des porteurs de charge. L'orientation préférentielle observée dans notre étude a également été confirmée par ces travaux, dans lesquels il a été montré que l'ajout de phase « 2D » réduit les niveaux pièges généralement présents aux joints de grains et qui agissent habituellement comme sites de recombinaison. L'apport de la phase « 2D » dans l'amélioration de la cristallinité et *in fine* dans la stabilisation apparaît alors significativement, d'après nos deux études combinées. Les résultats principaux des transitions structurales des différents polymorphes de la phase  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  sont résumés sur la Figure 16.

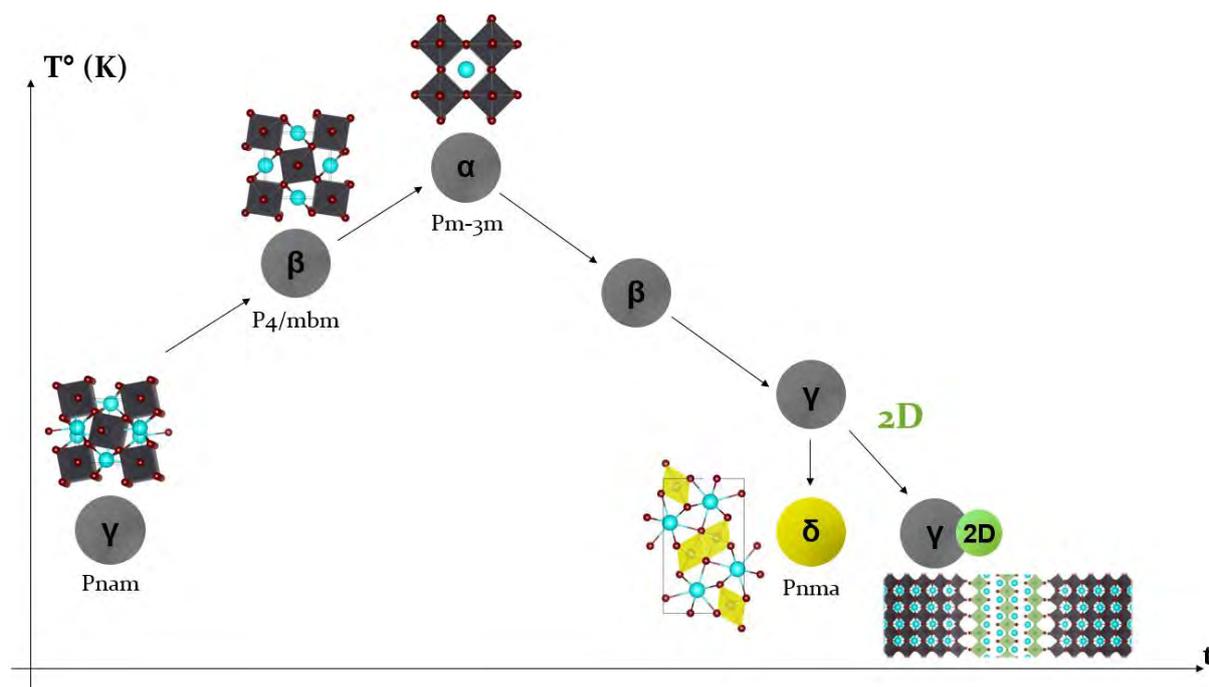


Figure 16 Schéma illustrant les transitions de phases observées par DRX in-situ en température sur les films minces de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  et apport de la phase 2D pour la stabilisation de la phase noire.

La phase orthorhombique noire de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  se forme spontanément à température ambiante et subit deux transitions structurales en chauffant à  $320^\circ\text{C}$  en passant par une phase quadratique à environ  $200^\circ\text{C}$  puis finalement une phase cubique à  $300^\circ\text{C}$ . Lors du refroidissement et comme déjà décrit dans la littérature, la structure subit les transformations de phases inverses, à savoir quadratique en-dessous de  $200^\circ\text{C}$  puis orthorhombique en-dessous de  $100^\circ\text{C}$ . Une fois la

température ambiante atteinte, la phase noire du mix 3D/2D est significativement plus stable que la référence. La Figure 17 illustre l'interface probable existante entre la phase 3D et la phase « 2D ». Les distances Pb-Pb sont respectivement de 6,18 Å (dans le plan  $(a,b)$ ) et 6,25 Å (dans l'axe parallèle à  $c$ ) pour la phase 3D et 5,64 Å pour la phase 2D (dans les plans d'octaèdres). Ces valeurs représentent un décalage compris entre 8,7 et 9,8%. Dans leurs travaux, Vailionis et coll. ont établi que des oxydes de type pérovskite de formule  $(La,Sr)MnO_3$  déposés sur  $SrTiO_3$  pouvaient induire différents mécanismes de relaxation des contraintes aux interfaces au sein même du film afin de créer une interface cohérente : une rotation/déformation des octaèdres due à un décalage de symétrie à l'interface et une rotation des octaèdres due au décalage de paramètres de maille [26].

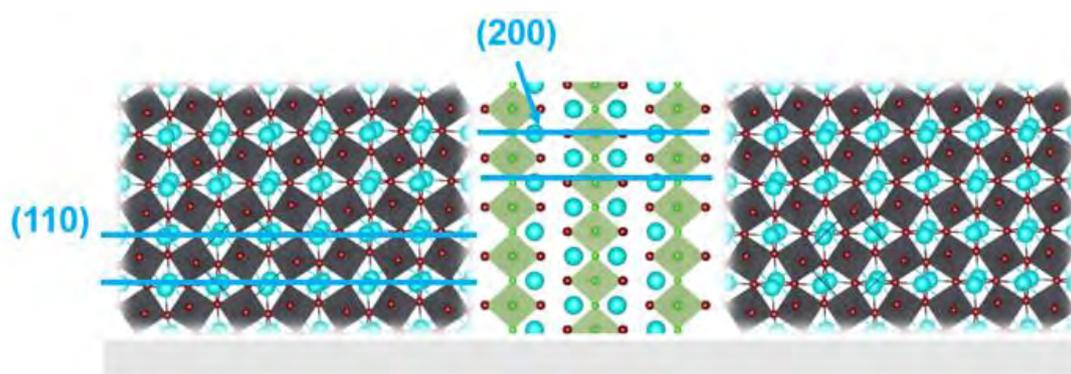


Figure 17 Représentation de l'interface probable entre la phase 3D  $CsPbI_{3-x}Br_x$  et la phase « 2D »  $Cs_2PbCl_2I_2$ .

Dans un travail portant sur l'étude de l'interface de ZnO/MAPI, Si et coll. ont annoncé un décalage de réseau proche de 8,9% et calculé une hybridation des orbitales atomiques permettant la création d'une interface favorisant le transfert de charges [27]. Ce phénomène pourrait provenir du réseau cristallin des structures de type pérovskite qui est relativement malléable et peut se déformer pour créer des interfaces cohérentes [28]. Enfin, dans les travaux de Kepenekian et coll., il est démontré que les pérovskites lamellaires hybrides montrent une relaxation de l'énergie mécanique plus efficace. Celle-ci est attribuée à un degré de liberté supplémentaire de rotation des octaèdres induit par la déconnexion des octaèdres dans une direction de l'espace [29]. En comparant ces observations, il est donc probable que le faible décalage de paramètres de maille soit comblé par la capacité des pérovskites à induire des phénomènes de relaxation mécanique par rotation/déformation des octaèdres. La composition chimique très proche des deux phases dans le mix indique également que l'interface proposée sur la Figure 17 est la plus probable. L'interface  $CsPbI_2Br/Cs_2PbCl_2I_2$   $(110)/(003)$  apparaît donc cohérente dans la co-cristallisation des deux phases. L'instabilité de ces phases à l'air et sous faisceau électronique rend toutefois difficile l'observation de ces interfaces à l'échelle atomique.

Bien que l'apport bénéfique de la phase « 2D » dans la cristallisation soit évident et que celle-ci soit rajoutée en proportions stœchiométriques lors de la préparation de la solution de pérovskite, sa présence n'est pas évidente à confirmer par DRX *in-situ*. Cependant, lors de l'optimisation des dépôts et dans certains cas où les films étaient exposés à l'air ambiant plus longtemps et donc de moins bonne qualité, les pics caractéristiques de la phase « 2D » ainsi que ceux de la phase jaune pouvaient être observés (voir Figure 18).

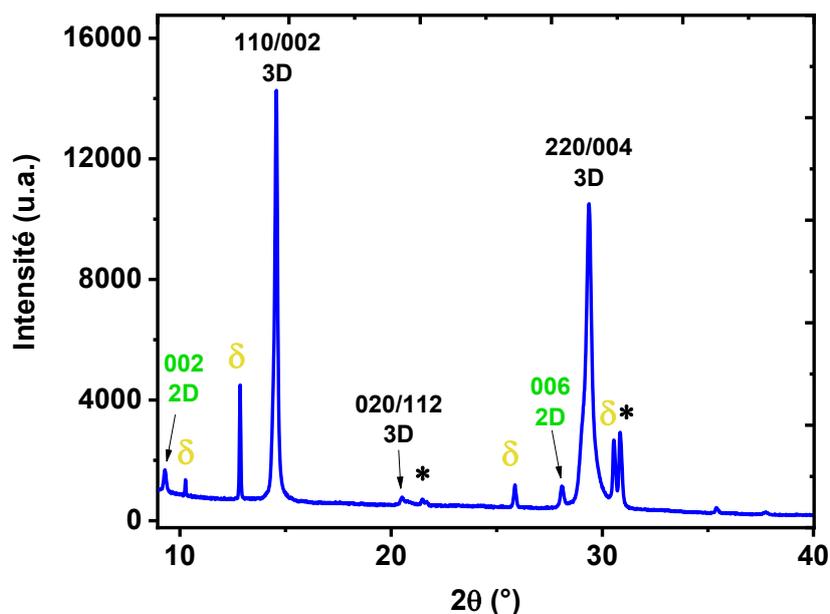
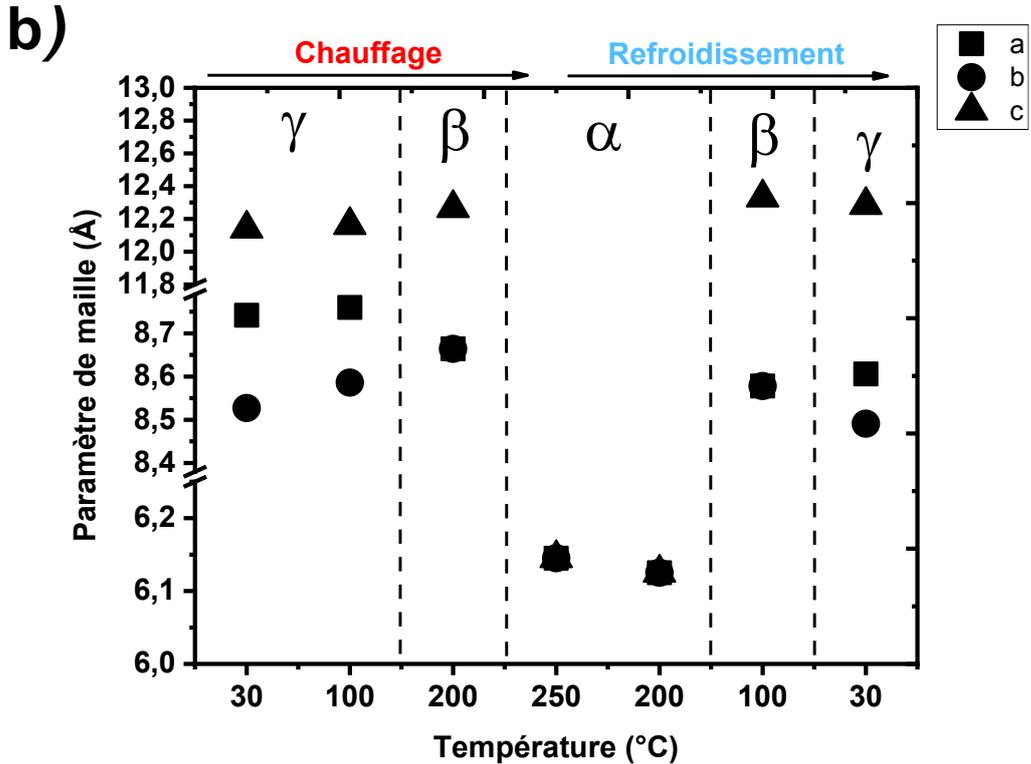
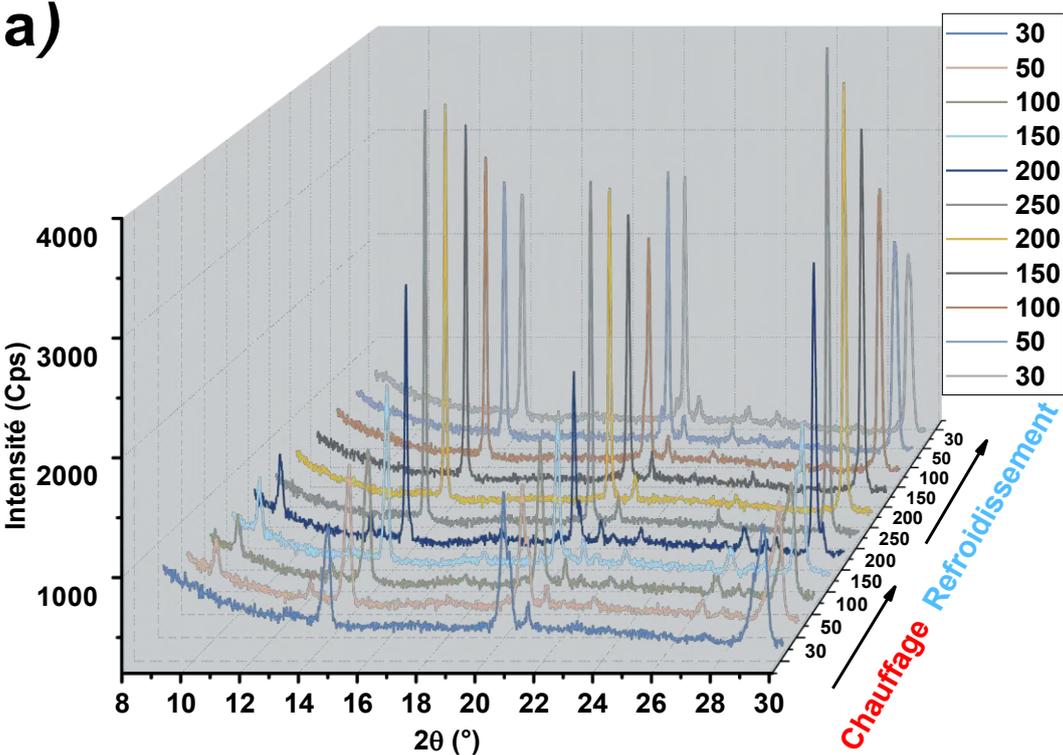


Figure 18 Diffractogramme aux rayons X du mix  $\text{CsPbI}_2\text{Br}/z\text{D}$  sur un film de faible qualité exposé à l'air ambiant.

Lorsque le film est de bonne qualité, la génération de texture dans le film masque la faible intensité de diffraction des plans de la phase « 2D ». D'après nos observations, les pics de la phase « 2D » sont généralement plus facilement identifiables lorsque la phase jaune réapparaît elle aussi.

### 3) Cristallisation et changements de phases de $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ en présence de $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ sur ITO, analysés par DRX *in-situ* sous air

Comme nous avons pu l'observer avec l'étude précédente, la phase  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  présente une meilleure stabilité que la phase  $\text{CsPbI}_3$ . En effet, même sous azote, cette dernière transite systématiquement vers la forme jaune à la montée en température et au retour à l'ambiante. Pour étudier la stabilité de la phase bromée, la même étude par diffraction des rayons X *in-situ* a été réalisée sous air (voir Figure 19). Dans un premier temps, la phase 3D cristallise à l'ambiante avec des pics de diffraction montrant une intensité semblable à 14,6°, 20,6° et 29,4°.



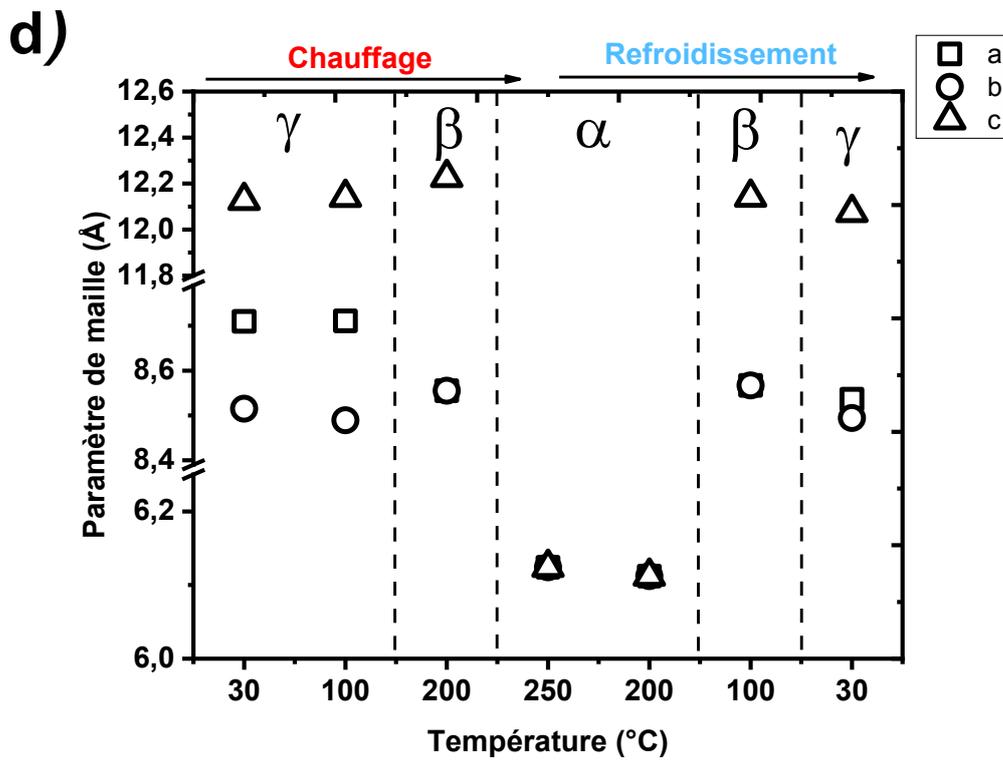
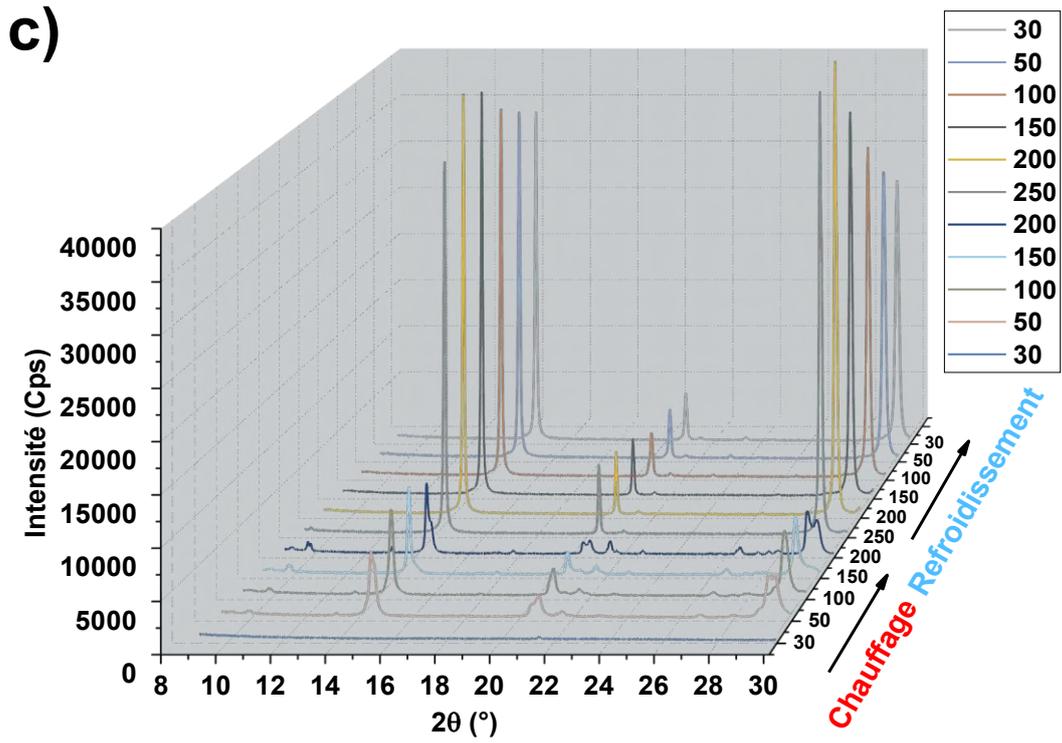


Figure 19 Diffractogrammes des rayons X in-situ en température de films de a)  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  et c)  $\text{CsPbI}_2\text{Br}/2\text{D}$  déposée sur ITO et b,d) variations des paramètres de maille après affinement par « pattern matching ».

Le film n'apparaît donc pas du tout texturé, tandis qu'il l'était légèrement sous azote. Aucun pic de la phase jaune n'est observé à 30°C, alors que ces pics commencent à apparaître à 50°C et restent présents jusqu'à 200°C. Bien que la chambre soit fermée hermétiquement durant les mesures, les échantillons sont placés dans des conditions d'humidité non négligeables qui déstabilisent habituellement la phase noire pour former la phase jaune.

A 200°C, la phase noire est largement majoritaire et affinée avec la forme quadratique où  $a = b = 8,664(1)$  et  $c = 12,266(1)$  Å. En chauffant à 250°C, les pics de la phase noire s'intensifient subitement tandis que la phase jaune a disparu, traduisant la cristallisation de la phase alpha avec  $a = 6,145(2)$  Å. Il est intéressant de noter que la phase cubique correspond ici à une orientation dynamique et aléatoirement distribuée des octaèdres  $[PbI_6]^{4-}$  qui, une fois moyennés, forment la structure cubique. Cette dernière représente donc un état dynamique de la pérovskite où l'énergie thermique active l'oscillation rapide des octaèdres. Dans ce cas, cette oscillation est observée plus tôt sous air que sous azote, à la température de 250°C. Si le dépôt est chauffé au-delà de 250°C sous air, les pics de diffraction se réduisent en intensité et le film apparaît plus clair à la fin de la procédure, ce qui traduit la vaporisation des halogénures et l'altération du film. Lors du refroidissement, les mêmes transitions structurales sont observées avec la phase quadratique qui apparaît en-dessous de 150°C et la phase gamma en-dessous de 50°C. La phase gamma reste stable à température ambiante pendant plusieurs heures dans la chambre de diffraction. Cependant, lorsque l'échantillon est retiré de la chambre de diffraction, un changement de couleur du film est observé en seulement quelques minutes, comme le montre la Figure 20.

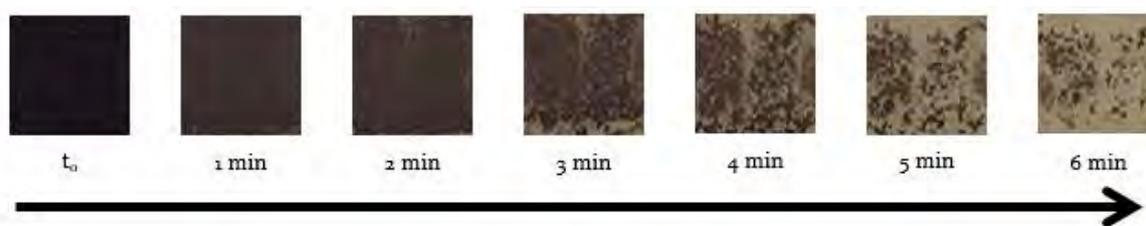


Figure 20 Vieillessement observé par photographie d'un échantillon de  $CsPbI_2Br$  après DRX in-situ sous air, après que l'échantillon soit retiré de la chambre de diffraction et exposé à l'air ambiant.

Il est donc probable que l'humidité à l'intérieur de la chambre soit beaucoup plus faible étant donné que la procédure n'est pas réalisée sous flux mais simplement sous air dans un système quasi-fermé. Lorsque l'échantillon est soumis à l'humidité ambiante, celle-ci « attaque » directement le film et provoque la transition vers la phase delta jaune. La conservation de tels films est donc favorisée en milieu sec avec une très faible humidité et une température ambiante proche de 20°C. Ceci justifie le fait que la majorité des travaux référencés dans la littérature

s'appliquent à travailler sous boîte à gants en atmosphère inerte (azote ou argon), où l'humidité et l'oxygène sont régulés et généralement présents à des valeurs inférieures à 1 ppm [30]. Cette observation complexifie la mise en forme des cellules à grande échelle.

Dans un second temps le mix 3D/2D sous air montre une nouvelle fois un ralentissement de la cristallisation car aucun pic de diffraction de la pérovskite n'est présent à 30°C (Figure 19 c et d). À 50°C, des pics sont observés, qui correspondent à la phase gamma pour laquelle  $a=8,710(1)$ ,  $b=8,515(1)$  et  $c=12,127(1)$  Å, avec une intensité légèrement plus faible sur le pic à 20,6° en 2θ qui suggère déjà une orientation cristalline préférentielle. Cependant, l'intensité des pics de diffraction observée dans ce cas est plus grande que pour le même échantillon analysé sous azote. L'humidité de l'air a donc un fort impact sur l'étape de croissance cristalline qui a lieu après le *spin-coating*. Le DMSO utilisé pour solubiliser la pérovskite, a une forte affinité avec l'humidité et tend à l'absorber lorsqu'il est exposé à l'air [31], [32]. Ainsi, même de faibles traces d'eau peuvent influencer la cristallisation du film et donc les pics de diffraction observés. Cette observation est finalement en lien avec le procédé de synthèse de monocristaux mis en évidence dans le Chapitre 3. En chauffant le film à plus haute température, une cristallisation du film est mise en évidence par l'augmentation de l'intensité des pics, puis l'apparition de la phase cubique est observée à 250°C. L'intensité relative entre le pic à 14,5° et celui à 20,2° en 2θ est plus élevée pour le mix 3D/2D que pour la référence sous air. Ce même rapport d'intensité était encore plus élevé lors du test réalisé sous azote. L'orientation des dépôts s'effectue donc dans une fenêtre de temps cruciale lors de la cristallisation. Celle-ci est fortement dépendante des conditions d'humidité et d'atmosphère utilisées. L'apport de la phase « 2D » se révèle significatif quelques soient les conditions utilisées. La formation de texture dans les films obtenus avec la phase « 2D » est plus importante que pour la référence dans tous les cas, bien que celle-ci soit encore plus intense lorsque les dépôts sont traités sous atmosphère sèche et inerte d'azote. Dans leur étude portant sur la stabilisation d'un mix 3D/2D semblable, Li et coll. ont montré qu'une telle composition est capable de conserver 80% de son rendement de conversion après 16 heures sous atmosphère chargée en humidité tandis que la référence perd près de 50% de son efficacité en seulement quelques heures sur des dispositifs non encapsulés [14]. L'insertion de phase « 2D » permet donc de limiter la pénétration de l'humidité dans le film, ce qui est bénéfique pour l'étape de cristallisation sous air mais également pour la formation de films texturés, qui améliore la mobilité des porteurs ainsi que la stabilité.

De récentes études ont prouvé l'influence des conditions de pression/température et d'addition de phase sur la formation de films minces de pérovskite [9], [30], [33]. Pour cela, l'analyse de la forme des pics de diffraction permet d'obtenir des informations sur la taille de cristallites et sur

les contraintes présentes dans les films minces. L'ingénierie des contraintes est un domaine relativement récent dans les travaux portant sur les pérovskites, bien que ces phénomènes soient déjà connus dans la littérature sur les films minces d'autres matériaux. Ces contraintes ont fait l'objet de plusieurs travaux qui s'accordent sur une tendance à stabiliser les formes noires des pérovskites halogénées hybrides ou inorganiques en réduisant les contraintes de traction, ou plus précisément en introduisant des contraintes de compression [34]–[37]. Divers paramètres traduisant la présence de contraintes pourraient permettre de mettre en lumière les phénomènes qui expliquent les différences observées entre les films minces et les massifs des pérovskites halogénées. Un calcul théorique par DFT sur la liaison Pb-I a permis de montrer une amélioration du recouvrement orbitalaire entre le plomb et l'iode (qui forme la bande de valence des pérovskites  $APbI_3$  par hybridation), qui est à l'origine d'une réduction significative du gap optique de 1,55 à 1,44 eV entre un matériau présentant 1% de contraintes de traction et 1% de compression respectivement [33]. Il apparaît également que les contraintes de compression permettent d'élever l'énergie d'activation de transition de phase et de migration ionique, élevant ainsi une barrière thermodynamique qui empêche la déstabilisation de la phase noire. Une récente étude réalisée sur poudre de  $CsPbI_3$  a prouvé qu'il était possible de conserver la phase noire en conditions humides en appliquant une forte pression sur le matériau [38]. Cette amélioration de la stabilité a été confirmée par des calculs de DFT, qui indiquent une rotation des octaèdres  $[PbI_6]^{4-}$  induite par la pression appliquée et qui favorisent la conservation de la phase gamma noire au lieu de la phase delta jaune. Dans nos travaux, le faible nombre de pics présents et l'orientation préférentielle très prononcée ne nous permet pas d'extraire d'informations précises par des méthodes telles que celles développées par Williamson-Hall. Toutefois, les études faisant l'objet de la partie suivante vont nous permettre de déterminer les macro-contraintes par diffraction des rayons X en deux dimensions, ainsi que de quantifier les contraintes de compression introduites par la température de traitement thermique sur les échantillons traités thermiquement de manière très rapide ou « flash ».

### Cristallisation et changements de phases de CsPbI<sub>2</sub>Br en présence de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> sur FTO/SnO<sub>2</sub> analysés par DRX *in-situ* sous azote

Dans un souci de cohérence avec l'objectif de déposer ces matériaux dans des cellules photovoltaïques, la procédure par diffraction des rayons X *in-situ* a également été réalisée sur substrat de FTO/SnO<sub>2</sub> sous azote, car c'est le type d'architecture référence sur laquelle nous déposerons les films minces de pérovskite pour réaliser des cellules photovoltaïques. La couche de SnO<sub>2</sub> a été déposée à partir d'une suspension commerciale de SnO<sub>2</sub> colloïdal (voir Chapitre 2). Les résultats sont présentés sur la Figure 21. Lors du dépôt des films sur ces substrats et de l'introduction dans la chambre de diffraction, la présence de la phase jaune a été observée lors des premiers scans à 30°C et 50°C. Sur ce type de substrat, la stabilité de la forme noire du film contenant encore une quantité importante de DMSO, semble plus faible. Les films de pérovskite sont généralement préparés en appliquant une étape de traitement thermique rapidement après le dépôt par *spin-coating* à des températures pouvant varier entre 60 et 325°C [14], [39].

Pour cette étude, il a donc été nécessaire d'effectuer une pré-cristallisation des substrats à 50°C durant 2 minutes jusqu'à l'obtention de la phase noire afin de pouvoir observer le comportement du film *in-situ*. Le premier scan réalisé à 30°C n'est donc pas significatif de la température imposée dans la chambre et il n'est pas possible de conclure quant au potentiel ralentissement de la cristallisation du dépôt lors de l'ajout de phase « 2D » dans le film. Cependant, si l'on compare les scans obtenus pour la phase 3D seule et le mix 3D/2D sur la Figure 21, un comportement semblable en température est observé en comparaison avec les dépôts réalisés sur ITO. Une croissance progressive des intensités des pics est mise en évidence avec l'augmentation de la température, avec un effet de texture plus important caractérisé par des intensités plus importantes sur les pics à 14,5° et 29,2° en 2θ que sur le pic à 20,2° en 2θ. Ce phénomène est plus prononcé pour le mix 3D/2D, comme c'était le cas pour les analyses réalisées sur ITO.

Cette observation confirme la tendance observée et montre la reproductibilité des résultats pour différents types de substrats, dont le FTO/SnO<sub>2</sub> qui sera utilisé pour réaliser les cellules solaires.

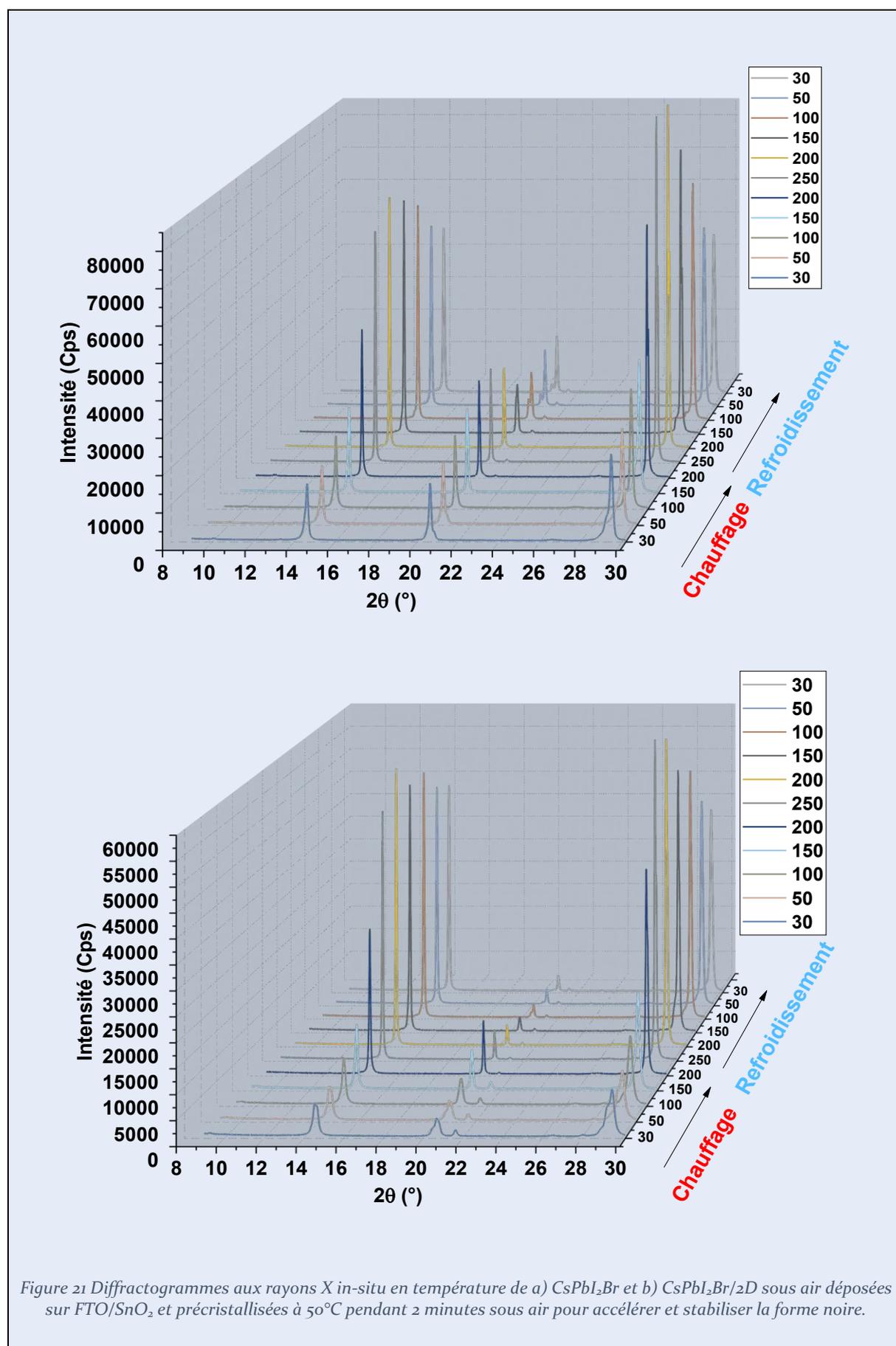


Figure 21 Diffractogrammes aux rayons X in-situ en température de a)  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  et b)  $\text{CsPbI}_2\text{Br}/2\text{D}$  sous air déposées sur  $\text{FTO}/\text{SnO}_2$  et précristallisées à  $50^\circ\text{C}$  pendant 2 minutes sous air pour accélérer et stabiliser la forme noire.

#### 4) Traitements thermiques « flash » sous air de CsPbI<sub>2</sub>Br en présence de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

##### a) Optimisation de la température de traitement thermique « flash »

Notre étude par DRX *in-situ* a permis de déterminer les formes cristallines de la pérovskite 3D (avec ou sans « 2D ») sur films minces. Cependant, ces films n'étaient pas de qualité suffisante pour pouvoir réaliser des dispositifs photovoltaïques. Il a donc été nécessaire d'optimiser la température de traitement thermique des films obtenus par *spin-coating* afin d'obtenir des films compacts, homogènes et présentant la microstructure la plus intéressante pour l'application visée. Les pérovskites inorganiques tolèrent en effet des températures de traitement jusqu'à plus de 300°C, tandis que les pérovskites hybrides se dégradent généralement au-delà de 150°C. Tous les films présentés dans cette étude ont été réalisés en conditions ambiantes sous air à 20°C et en conditions d'humidité de laboratoire, variables entre 30 et 50%. Les films minces sont traités thermiquement de manière brève afin d'éviter la dégradation de ces matériaux qui peut intervenir lors d'un traitement thermique prolongé sous air. Les échantillons sont donc traités jusqu'à la visualisation de la phase noire et laissés pour le même temps en supplément sur la plaque chauffante avant de les retirer pour les analyser (voir Tableau 1).

Température de traitement	30°C	50°C	100°C	200°C	300°C	325°C
Temps de traitement	4 min.	1 min.	20 s	10 s	5 s	5 s

Tableau 1 Conditions expérimentales du traitement thermique « flash » utilisées pour les films minces de pérovskites.

La Figure 23 rassemble les photographies et les images obtenues au microscope à balayage électronique sur les films de phase 3D seule et mix 3D/2D traités à différentes températures. Les films traités à 30, 50 et 100°C montrent un faible recouvrement pour les deux matériaux. Le mix 3D/2D montre des particules de forme carrée tandis que la phase 3D montre des grains de forme sphérique, ce qui traduit déjà un changement dans la croissance des deux types de films (voir Figure 23). Les films traités à 200, 300 et 320°C montrent un meilleur recouvrement, probablement car le solvant est évaporé très rapidement et donne lieu à une cristallisation granulaire plus homogène. Lors des traitements à basse température, il est probable qu'un effet de retrait du solvant entraîne une cristallisation inhomogène.

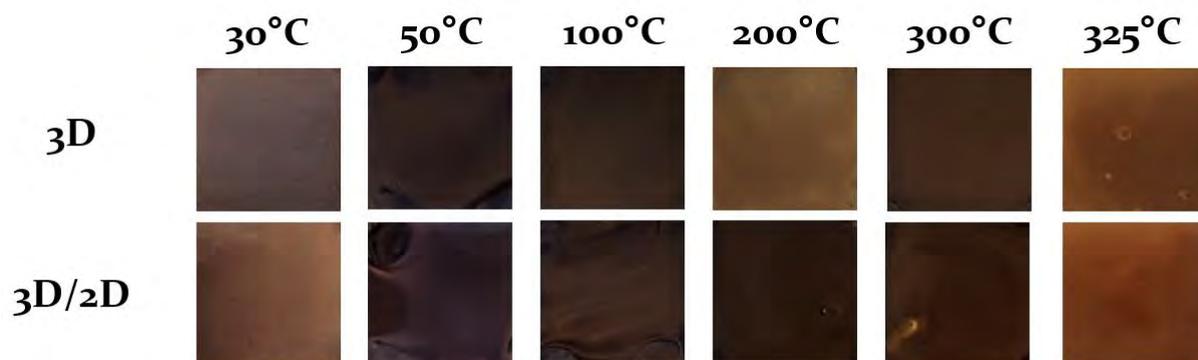


Figure 22 Photographies des dépôts de phases 3D et mix 3D/2D sur ITO pour différentes températures de traitement thermique flash sous air (barre de 1  $\mu\text{m}$ ).

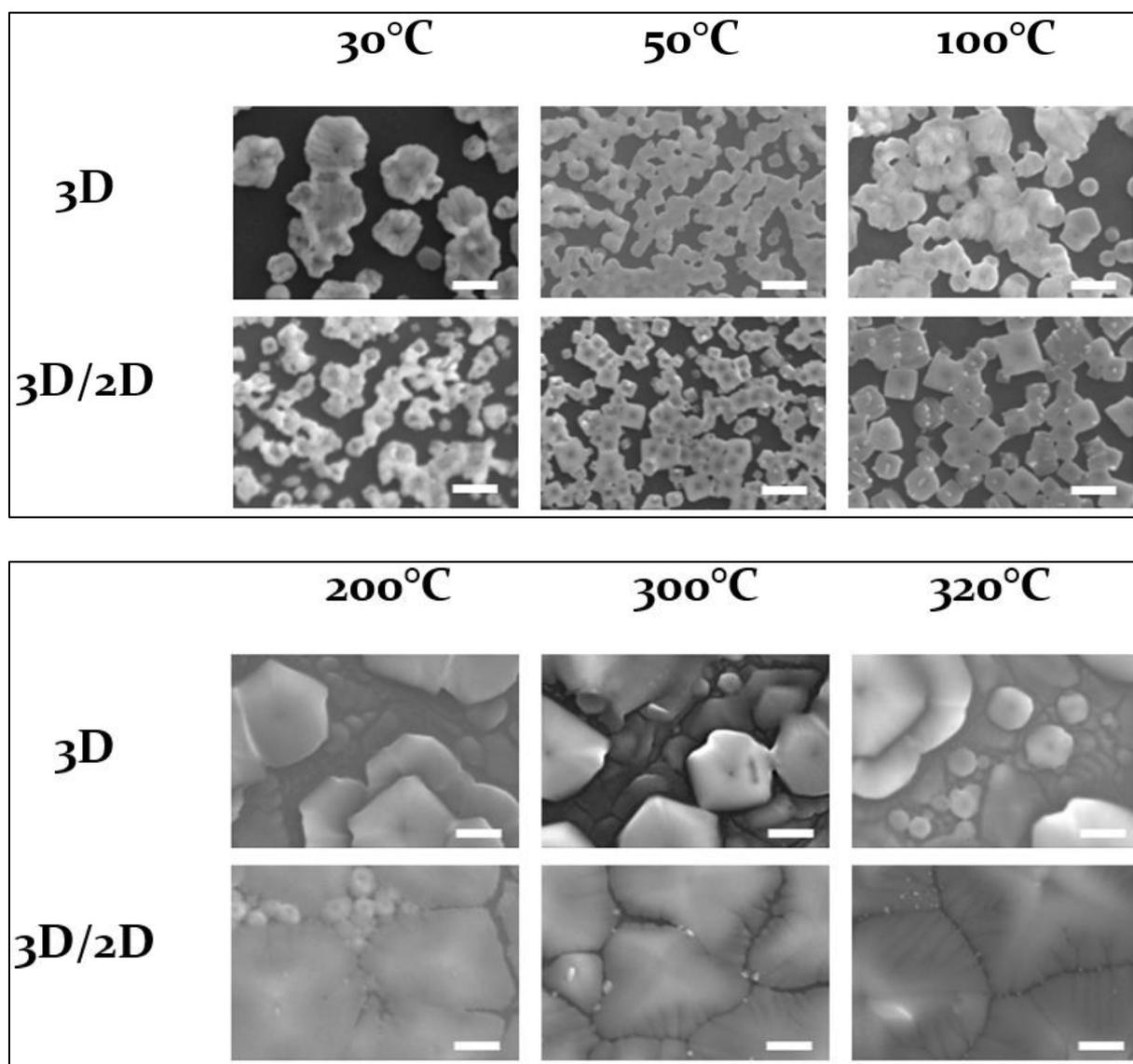


Figure 23 Images MEB obtenues sur des dépôts de phases 3D et mix 3D/2D sur ITO pour différentes températures de traitement thermique « flash » sous air (barre de 1  $\mu\text{m}$ ).

De plus, le solvant est probablement encore présent dans les couches traitées sur des temps courts et en dessous de 200°C, ce qui empêche la cristallisation complète de celles-ci. La microstructure obtenue à haute température pour la phase 3D montre une mauvaise connexion entre les particules de tailles polydisperses. Le film est très peu compact et contient des trous qui génèreraient des courts-circuits dans une cellule solaire. En revanche, le mix 3D/2D montre une microstructure très différente, sous forme de grains compacts soudés les uns aux autres, avec une taille et une homogénéité qui est proportionnelle à la température de traitement jusqu'à 320°C. Ces observations peuvent partiellement expliquer la meilleure stabilité des couches minces de mix 3D/2D par rapport à la référence 3D. Les grains soudés apportent une protection naturelle en réduisant la surface en contact avec l'air extérieur chargé en humidité. La microstructure de la phase 3D est beaucoup plus exposée à l'air et va donc être plus sensible à l'humidité qui déstabilise la phase noire. L'analyse au MEB de ces films minces a montré que la phase jaune semble « attaquer » aux joints de grains pour grignoter petit à petit la phase noire (voir Figure 24). La transition de phase favorisée par les joints de grain a déjà été observée dans des travaux précédents [36], [40].

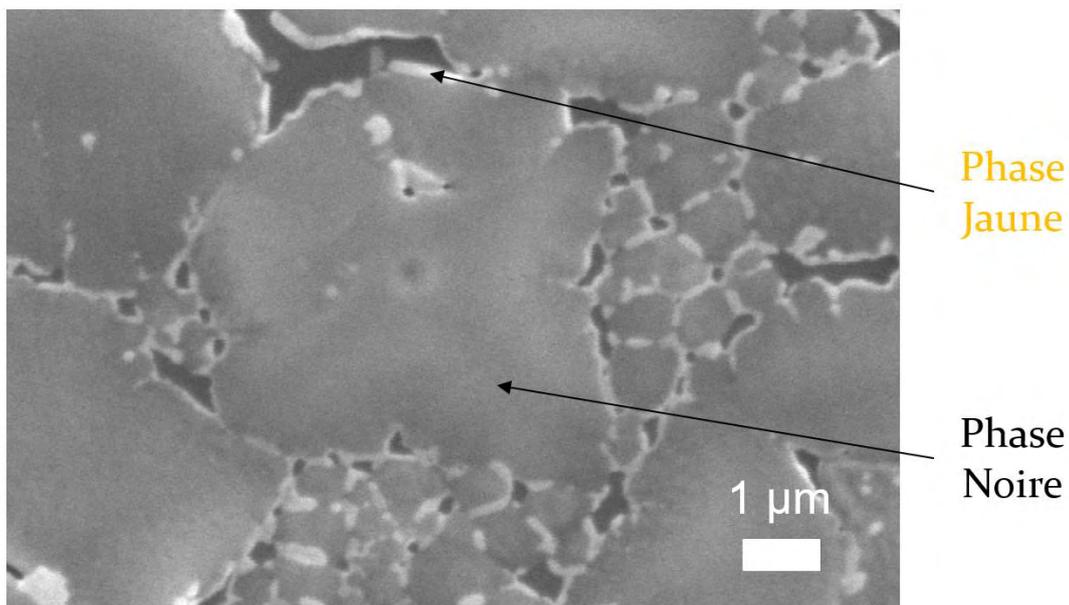
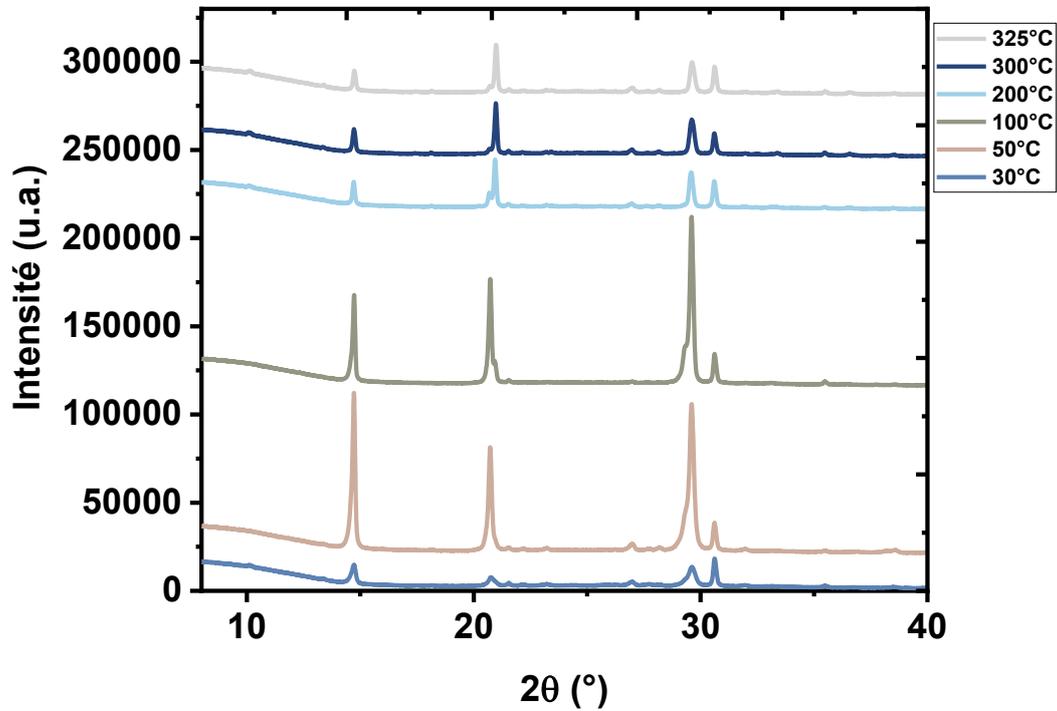


Figure 24 Image MEB d'un film de mix 3D/2D après quelques heures sous air ambiant avec la phase jaune qui se forme d'abord aux joints des grains.

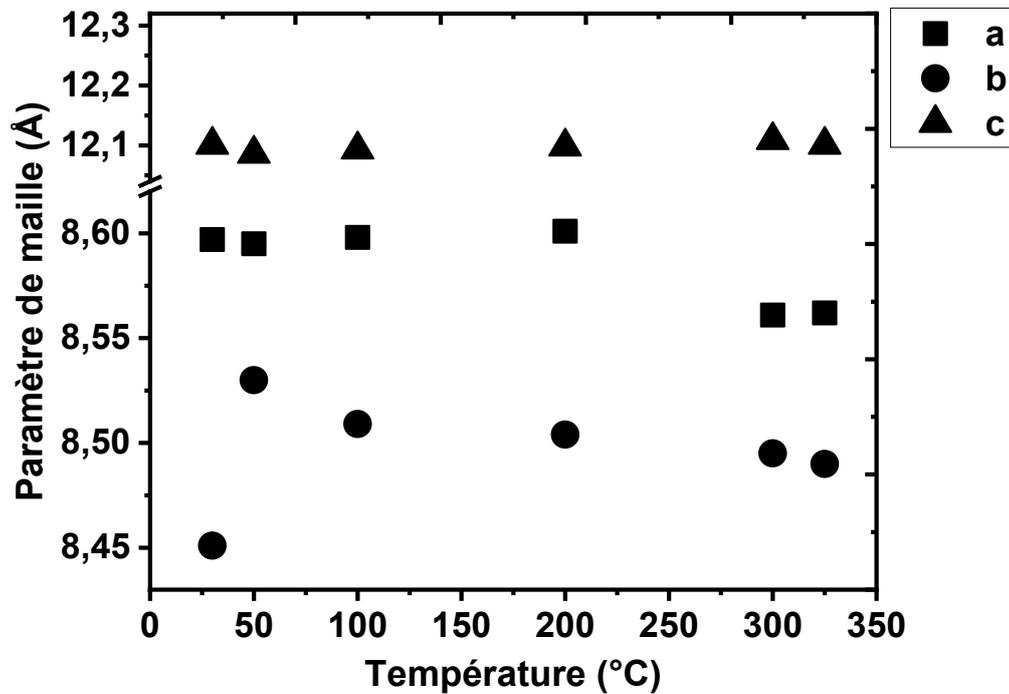
Les grains de tailles supérieures au micron obtenus en traitant à 320°C présentent une morphologie très intéressante pour notre application et concordent avec les dépôts habituellement observés dans la littérature. Bien qu'il ne soit pas possible de distinguer clairement la phase « 2D » de la phase 3D, de petites particules en forme d'aiguilles sont

observées aux joints de grains qui pourraient correspondre à la phase 2D. Les diffractogrammes réalisés sur ces dépôts sont présentés Figure 25 pour la phase 3D (a,b) et 3D/2D (c,d).

a)



b)



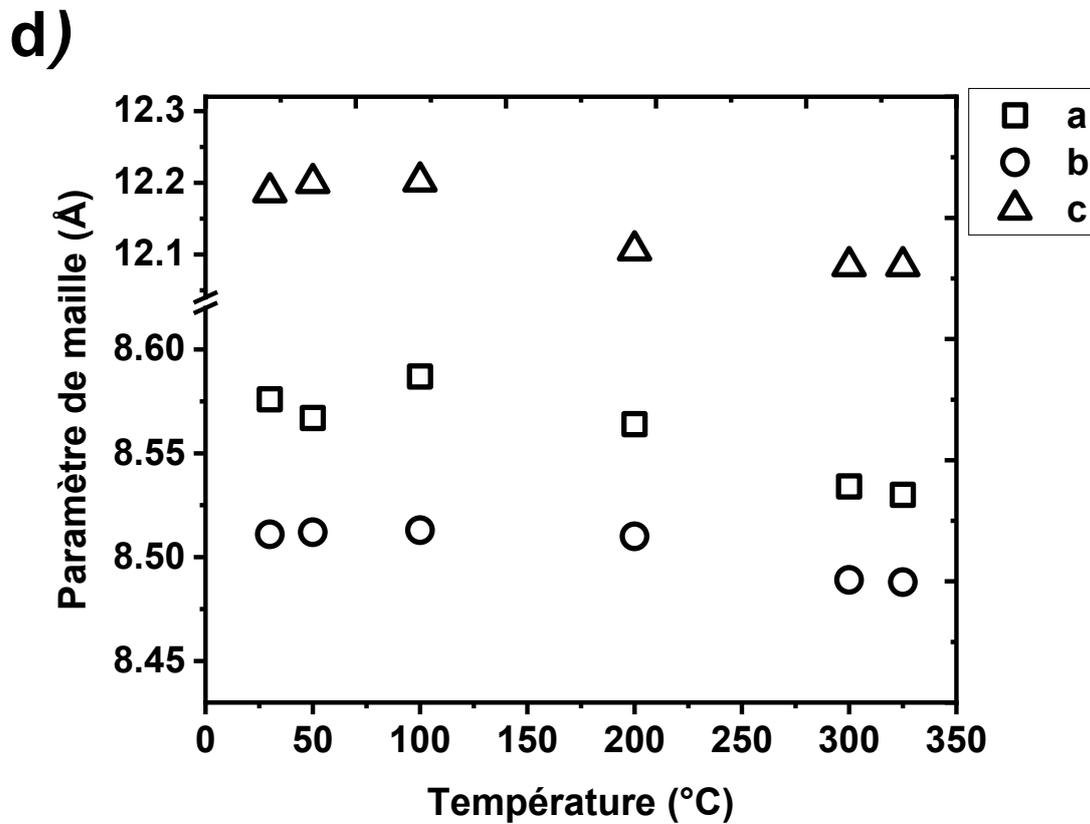
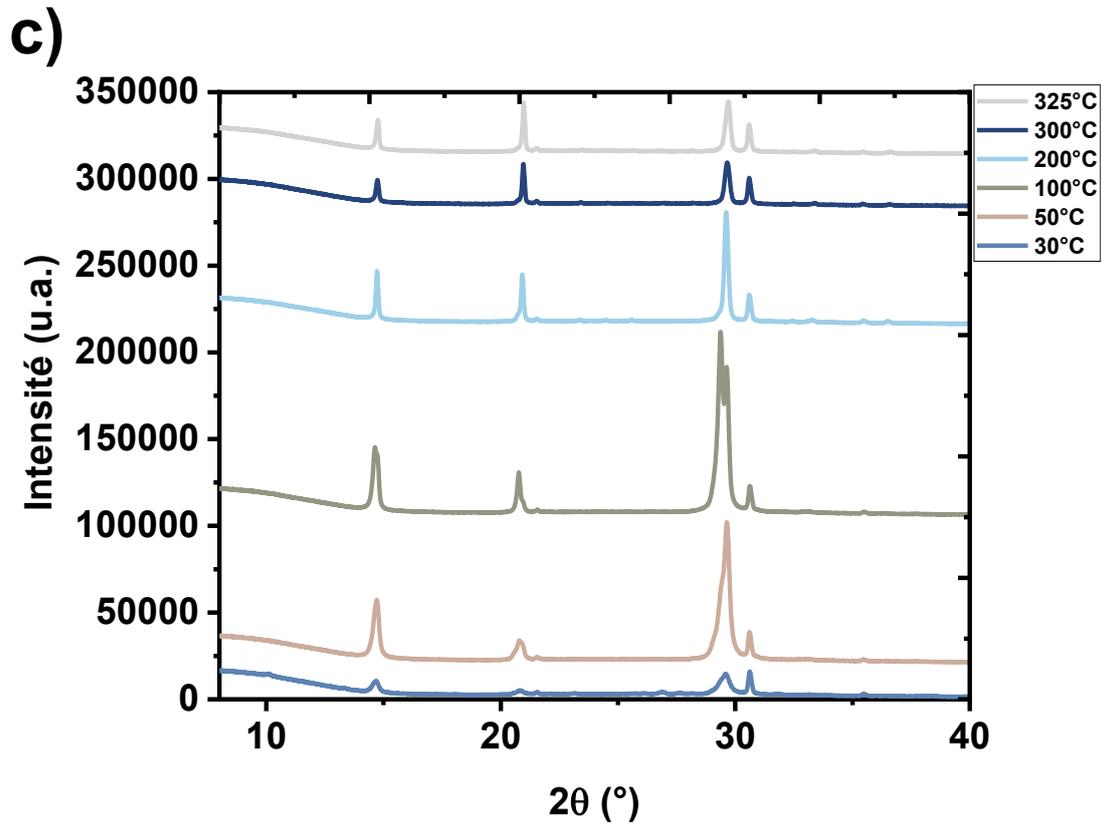


Figure 25 Evolution des diffractogrammes aux rayons X sur les dépôts de phase a) 3D et c) mix 3D/2D sur ITO pour différentes températures de traitement thermique « flash » sous air et b,d) paramètres de maille correspondants obtenus par « pattern matching ».

Les intensités des diffractogrammes augmentent dans les deux cas lorsque la température de traitement thermique varie de 30 à 100°C, puis diminuent lorsque le traitement est augmenté jusqu'à 325°C. Pour des températures de traitement de 200°C et plus, les 3 pics de diffraction principaux ont une intensité similaire (à 14,6°, 20,2° et 29,2° en  $2\theta$ ) alors que pour de faibles températures de traitement thermique, inférieures ou égales à 100°C, le pic situé à 20,2° a une intensité significativement plus faible pour le mix 3D/2D. Cette observation confirme la tendance précédente sur l'orientation selon les plans (002) et (110) en présence de la phase « 2D », qui reste tout de même moins importante que lorsque les traitements sont réalisés sous atmosphère inerte en DRX in-situ. Pour les échantillons traités à basse température, des pics dédoublés sont visibles et les paramètres affinés montrent clairement une phase gamma avec  $a \neq b \neq c$ . Lorsque les échantillons sont chauffés à plus hautes températures (>200°C), la cristallisation s'effectue dans une structure de type gamma distordue qui est conservée lors du refroidissement. Les paramètres de maille affinés pour les hautes températures ont des valeurs de  $a$  et  $b$  plus proches. Une récente étude a montré la stabilisation de la phase bêta quadratique CsPbI<sub>3</sub> à température ambiante en appliquant une passivation de surface [1]. Nos observations suggèrent également la formation d'une structure orthorhombique moins distordue qui tendrait vers la phase bêta, de par les contraintes et la texture induites par le traitement thermique flash. Dans les travaux de Steele et coll., la stabilisation cinétique de la phase noire de CsPbI<sub>3</sub> est expliquée par l'introduction de contraintes qui ont deux origines : le changement de structure lors des transitions de phase et les contraintes induites par le décalage des coefficients de dilatation thermique à l'interface pérovskite/substrat [30]. Ces deuxièmes contraintes dites bi-axiales permettent d'augmenter l'énergie d'activation de la transition de phase gamma vers delta. Les travaux de Steele montrent également la présence de texture qui disparaît lors de la transition vers la phase jaune. La phase noire ne peut être conservée à température ambiante que sur des films minces « ancrés » au substrat, car la phase jaune réapparaît systématiquement lors de l'étude de poudres à partir de 270°C.

### b) Vieillissement des échantillons en conditions ambiantes

La microstructure la plus intéressante en terme de compacité est celle obtenue à plus de 300°C avec de larges grains, tandis que la meilleure cristallinité (intensité des pics de diffraction la plus importante) est obtenue pour des températures de l'ordre de 200°C. Afin d'observer quel est le meilleur compromis cristallinité/microstructure sur la stabilité, une étude du vieillissement sur des échantillons traités à 200 et 300°C a été réalisée (voir Figure 26).

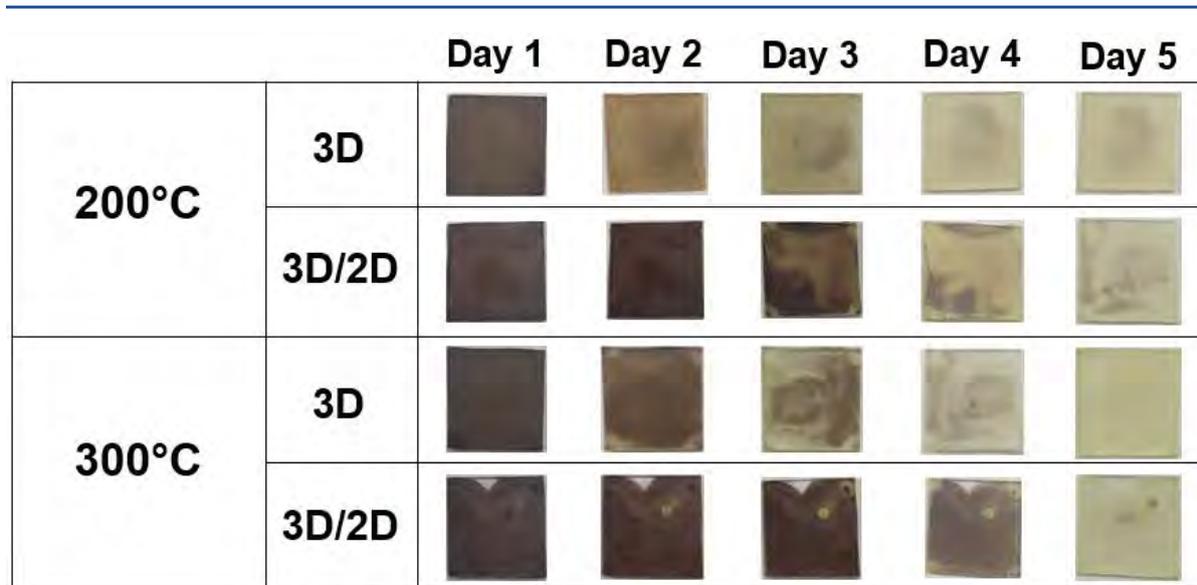


Figure 26 Etude de la stabilité des dépôts de 3D et 3D/2D dans le temps en fonction de la température de traitement thermique flash.

Pour les deux températures de traitement, l'échantillon où la phase « 2D » est présente reste stable 1 à 2 jours de plus. Il apparaît également que 300°C soit la température de traitement préférable pour conserver la phase noire en conditions ambiantes plus longtemps (20°C et 50% HR). L'étude du vieillissement de ces échantillons a également été réalisée par DRX, pour les films traités à 200 et 300°C respectivement (voir Figure 27 et Figure 28). Dans un premier temps, à 200°C, pour l'échantillon 3D les pics de la phase noire ont disparu après 3 jours, tandis que les mêmes pics sont encore observés pour les films de mix 3D/2D. Les intensités des pics sont cependant divisées par deux et un pic caractéristique de la phase jaune peut être observé à 10,0°. Ce résultat est cohérent avec les observations faites précédemment et visibles sur les photos de la Figure 26. La même tendance a été observée pour les films traités à 300°C, où la phase noire de l'échantillon 3D a disparu au bout de 3 jours tandis que les mêmes pics sont encore présents après 4 jours pour le mix 3D/2D. Le vieillissement sous air de ces échantillons confirme donc la tendance observée par diffraction des rayons X *in-situ* et valide l'apport de stabilité de la phase « 2D » sur la forme 3D noire en conditions humides.

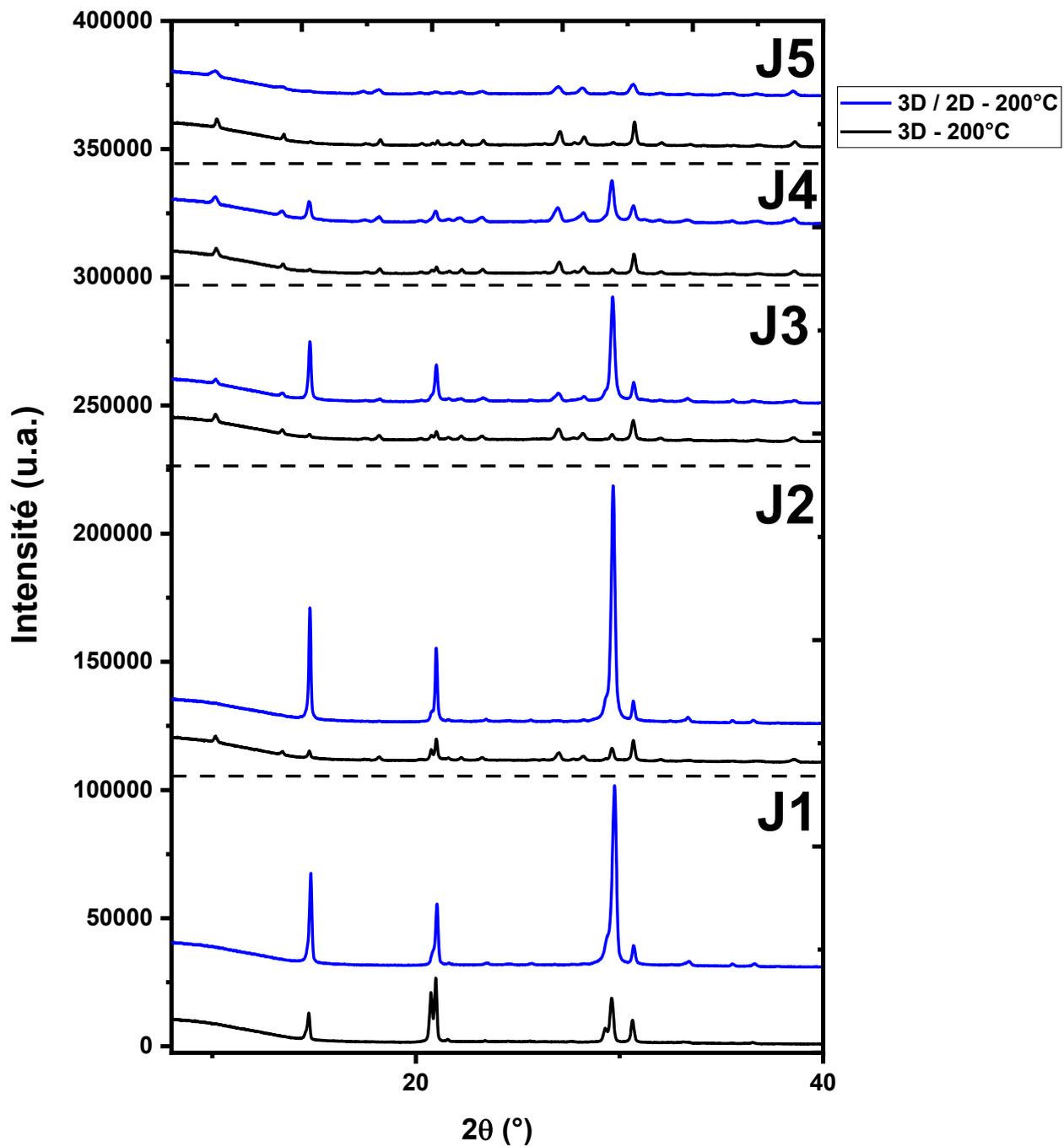


Figure 27 Evolution des diffractogrammes aux rayons X des phases 3D et 3D/2D traités à 200°C par traitement « flash » sous air.

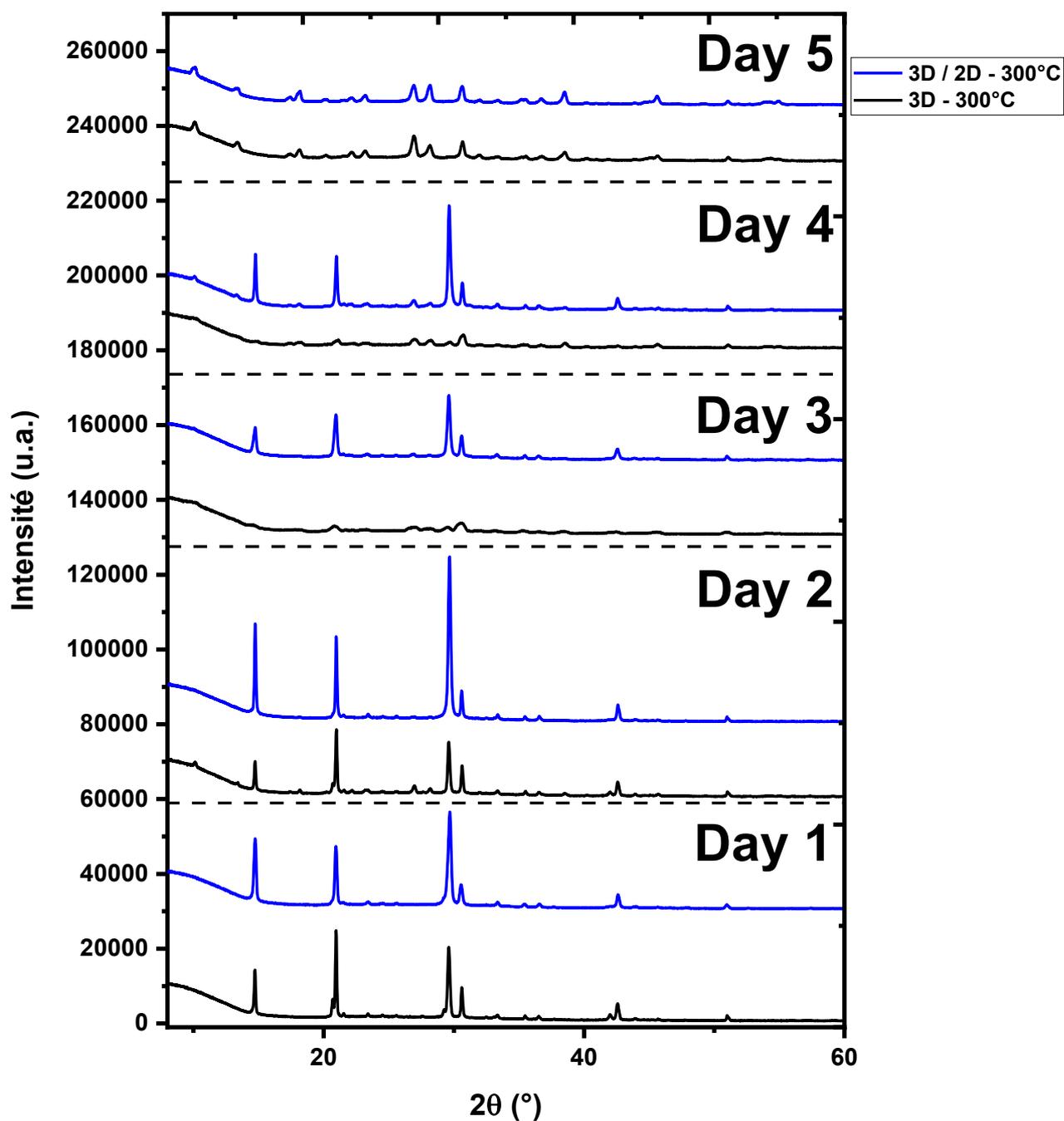


Figure 28 Evolution des diffractogrammes aux rayons X des phases 3D et 3D/2D traités à 300°C par traitement « flash » sous air.

## 5) Influence de la dilatation thermique et du substrat sur les macro-contraintes dans les films de CsPbI<sub>2</sub>Br en présence de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

Les contraintes dans les films minces sont l'objet d'études de plus en plus nombreuses dans la littérature scientifique. La présence de contraintes de traction dans le plan du film est assimilée à un facteur de dégradation des films, tandis que des contraintes de compression stabilisent la structure d'intérêt dans le temps, aussi bien pour les pérovskites halogénées inorganiques que hybrides. Ces effets agissent au niveau structural sur la liaison Pb-I qui a elle-même un impact sur la structure cristalline globale et la structure de bandes électroniques. Les contraintes des films de pérovskite proviennent généralement du procédé de fabrication. Le coefficient de dilatation thermique des pérovskites 3D, de l'ordre de  $3,3$  à  $8,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , est plus élevé que celui des substrats sur lesquels celles-ci sont déposées tels que l'ITO, le SnO<sub>2</sub> ou le TiO<sub>2</sub> qui possèdent des coefficients généralement inférieurs à  $1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [37]. Les films minces de pérovskites sont généralement cristallisés à partir d'un film liquide à des températures de l'ordre de 150°C pour les phases hybrides et peuvent aller jusqu'à près de 300-350°C pour les phases inorganiques [9], [41]. Lors du refroidissement de ce film, la pérovskite se contractant plus que le substrat sur lequel elle est déposée, des contraintes de traction apparaissent dans le plan du substrat.

Il est cependant possible de réguler ces contraintes. Par exemple, en diminuant la température de traitement thermique, il est possible de minimiser les contraintes introduites dans le film. Dans leurs travaux, Fievez et coll. ont utilisé une température de 60°C pour cristalliser un film de pérovskite déposé par filière en forme de fente (*slot-die coating*) [39]. L'utilisation d'une température supérieure à 100°C est généralement nécessaire pour obtenir un film exempt de traces de solvants. En effet, les températures d'ébullition du DMF et du DMSO, solvants les plus couramment utilisés dans la littérature, sont de 153 et 189°C respectivement. Pour éviter ces hautes températures, Arain et coll. ont ajouté un anti-solvant pendant l'étape de *spin-coating* qui a permis d'évacuer le solvant de la pérovskite et de sécher le film à seulement 50 °C [42]. Dans leurs travaux, Xue et coll. se sont intéressés à déposer un matériau transporteur de trous (dans une architecture n-i-p) possédant une dilatation thermique plus élevée que la pérovskite [37]. Suivant la température utilisée lors de l'étape de *spin-coating*, ce dépôt permet de compenser les contraintes de traction jusqu'à les supprimer complètement, voire même d'introduire des contraintes de compression dans le film de pérovskite. Cette ingénierie de contraintes joue donc exclusivement sur les valeurs de coefficient de dilatation thermique. Le matériau déposé dans leur étude est le poly[5,5-bis(2-butyloctyl)-(2,2-bithiophene)-4,4'-

dicarboxylate-alt-5,5'-2,2'-bithiophene] (PDCBT) qui possède un coefficient de dilatation de  $30 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , près de 10 fois supérieur à celui de la pérovskite.

Il est ainsi possible de calculer les coefficients de dilatation thermique des pérovskites halogénées en suivant l'évolution des pics de diffraction lors de la diffraction des rayons X *in-situ*, en utilisant les formules liants le paramètre de contrainte  $\sigma$  au paramètre  $\alpha$  et à la variation de température  $\Delta T$ , comme le montre les formules de la Figure 29, en se basant sur les travaux de Xue et coll. [37].

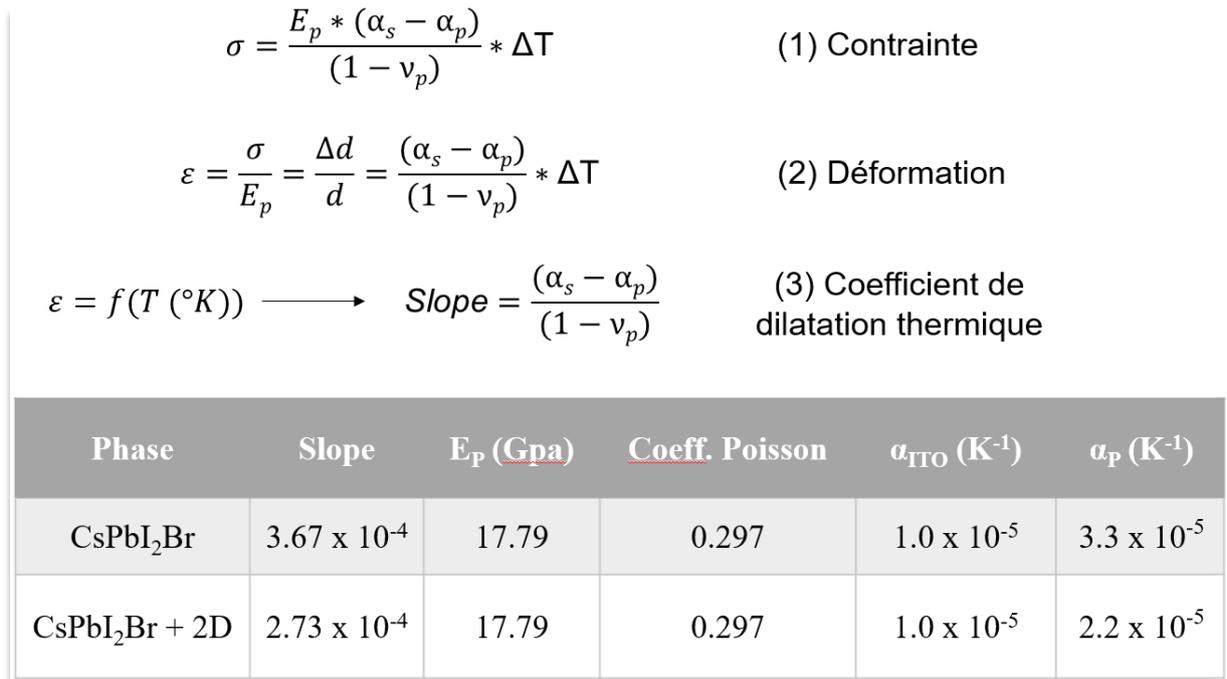


Figure 29 Formules traduisant le lien entre la variation de température et les contraintes, permettant de déterminer le coefficient de dilatation thermique des matériaux.

L'évolution de la distance interréticulaire correspondant au pic de diffraction situé à  $14,6^{\circ}$  (à température ambiante, plan (110) pour la forme orthorhombique, puis (110) de la forme quadratique et (100) de la forme cubique) pour les matériaux 3D et 3D/2D, est tracée sur la Figure 30. Lorsque la température augmente, un décalage proportionnel du pic de diffraction est observé vers les faibles valeurs en 2-theta, correspondant à une augmentation de la distance interréticulaire. L'expansion du réseau cristallin est donc linéaire sur la gamme de température observée. Il est ainsi possible de déterminer le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  à partir de la formule (2) de la Figure 29 en connaissant le coefficient de dilatation thermique du substrat d'ITO, le module d'Young du matériau et le coefficient de Poisson [28], [37]. Les coefficients obtenus sont  $3,3$  pour la phase 3D et  $2,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour le mix 3D/2D.

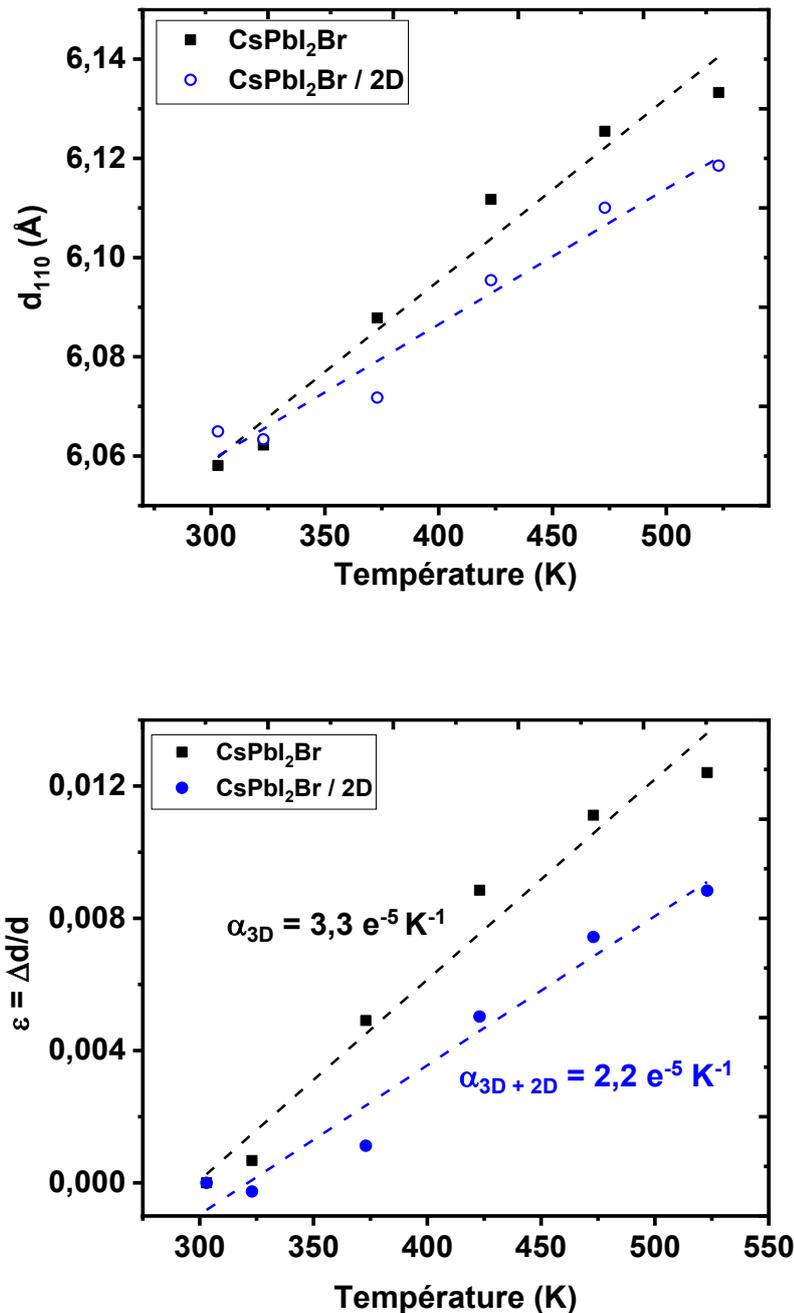


Figure 30 Evolution de la distance réticulaire du pic à  $14,6^\circ$  en  $2\theta$  traduisant l'expansion thermique de la maille en fonction de la température pendant les mesures in-situ pour la phase 3D et le mix 3D/2D et évolution du paramètre de contraintes  $\varepsilon$  en fonction de la température.

Ces valeurs sont très proches de celles obtenues par Xue et coll. pour  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  avec un intervalle de  $3,3$  à  $8,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [37]. Il apparaît donc que le coefficient de dilatation thermique du mix est plus faible que pour la référence, ce qui s'explique par une pente plus faible observée sur les tracés de la Figure 30. Les contraintes  $\varepsilon$  sont définies comme des déformations induites sur un solide par une pression. L'intégration de phase « 2D » dans le matériau empêcherait donc la

dilatation du matériau et minimiserait les contraintes de traction qui sont introduites dans le matériau lors de l'étape de traitement thermique du film liquide. Le tracé de l'évolution de la distance interréticulaire et des contraintes  $\varepsilon$  en fonction de la température de traitement thermique flash (obtenu à partir des diffractogrammes aux rayons X de la Figure 25) est présenté sur la Figure 31.

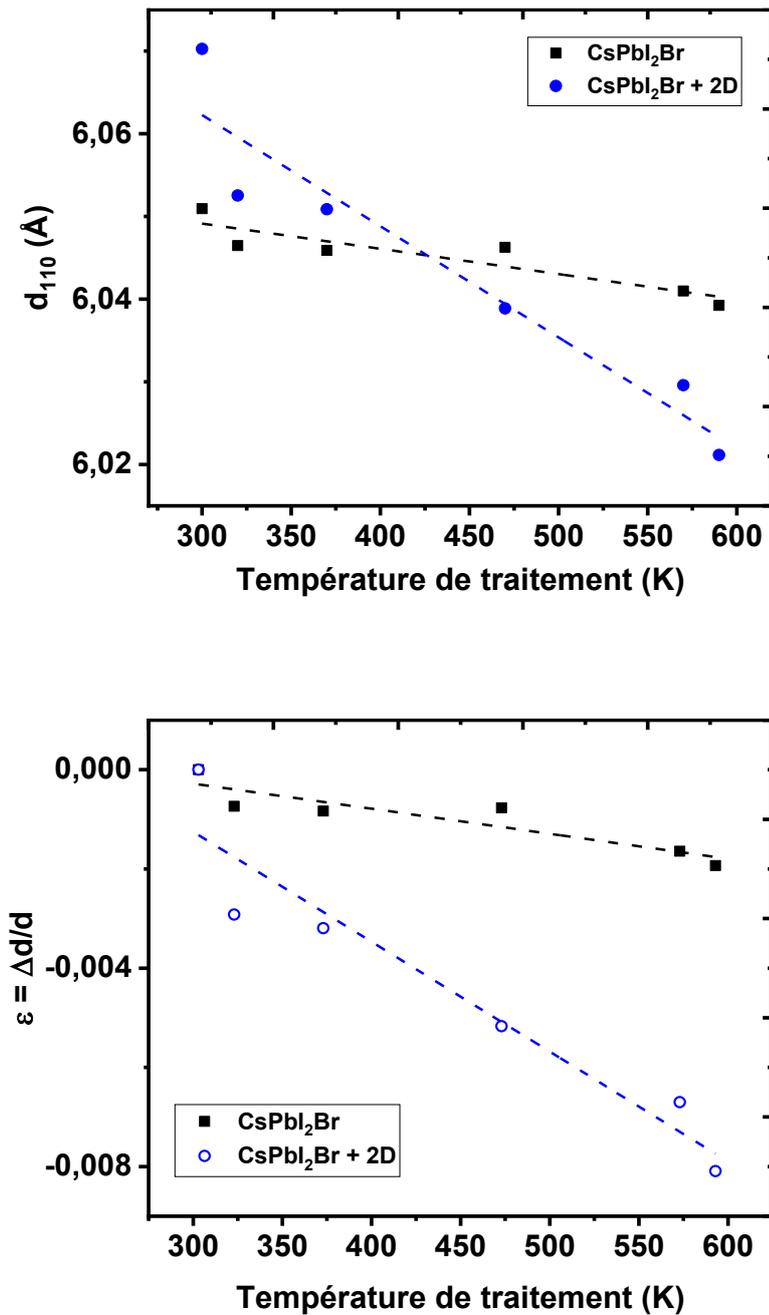


Figure 31 Evolution de la distance interréticulaire du plan de diffraction (110) (en haut) et évolution du paramètre de contraintes  $\varepsilon$  en fonction de la température de traitement thermique flash après spin-coating (en bas) pour la phase 3D et le mix 3D/2D.

Lorsque la température de traitement augmente, une contraction de la distance interréticulaire du plan (110) est observée, ce qui correspond à une contraction dans la direction perpendiculaire au substrat. Or, comme la pérovskite a un coefficient de Poisson positif, une contraction dans cette direction est en réalité la résultante d'une traction dans le plan du substrat. La valeur de cette distance est plus grande pour de faibles températures de traitement thermique et diminue linéairement lorsque celle-ci augmente. La distance interréticulaire observée à 300 K pour le mix 3D/2D est plus élevée que pour la référence 3D, tandis qu'elle devient plus faible pour des températures de traitement supérieures à ~400-450 K. Ainsi, il est à noter que la contraction observée pour le mix 3D/2D est 4 fois plus intense que pour la phase 3D pour une température de traitement thermique de 600 K, avec des valeurs respectives  $\epsilon$  de -0.008 et -0.002. Ces contraintes ne peuvent pas s'expliquer par le coefficient de dilatation thermique puisque celui-ci est plus faible pour le mix 3D/2D que pour la phase 3D. La phase « 2D » semble donc introduire des contraintes de compression dans le film mince, en cristallisant probablement de préférence aux joints de grains de la phase 3D et en évitant ainsi son expansion thermique lors de la fabrication, ce qui améliore la stabilité de la phase noire.

Deux types de contraintes sont à différencier : les macro-contraintes et les micro-contraintes [43]. Les premières s'établissent à grande échelle et traduisent une augmentation de la distance interréticulaire sur plusieurs grains et des discontinuités de surface, tandis que les secondes traduisent les déformations, dislocations et les lacunes induites sur une échelle d'un grain par des atomes en substitution ou dans des sites interstitiels. Pour déterminer les micro-contraintes, il est nécessaire d'avoir plusieurs pics de diffraction de familles de plans différentes pour pouvoir utiliser la méthode de Williamson-Hall. Ce qui n'est pas le cas pour ces analyses où seuls quelques pics d'une même famille de plans de films très texturés sont obtenus. Seules des analyses de macro-contraintes ont été réalisées en utilisant un appareil équipé d'une platine XYZ et d'un berceau, ainsi que d'un détecteur plan à 2 dimensions permettant de capturer une large gamme angulaire en  $2\theta$  ( $40^\circ$ ) et en  $\psi$  ( $40^\circ$ ). Dans la configuration utilisée en diffraction, les plans parallèles au substrat sont donc observés pour des valeurs proches de  $0^\circ$ , tandis que des plans de plus en plus obliques sont analysés à mesure qu'augmente la valeur de  $\psi$ . Cette technique est décrite dans des travaux précédents portant sur l'ingénierie de contraintes dans les pérovskites [33]. Les résultats présentés sur la Figure 32 montrent une diminution de la valeur en  $2\theta$  pour les deux matériaux lorsque l'angle  $\psi$  augmente. Cette observation indique donc une augmentation de la distance interréticulaire entre les plans parallèles au substrat et les plans qui tendent à être perpendiculaires au substrat. Cela traduit donc la présence de contraintes de traction dans le plan du substrat. En effet, les plans parallèles au substrat subissent peu cet effort de contraintes

puisque'il est dans la même direction que les plans cristallographiques. Cependant, pour des plans obliques, cette contrainte se traduit par une augmentation de la distance inter-plans.

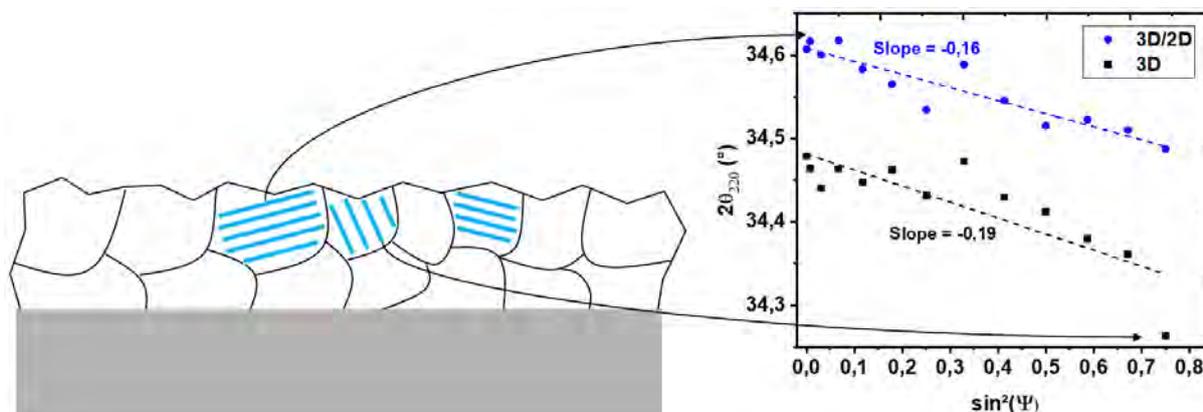


Figure 32 Détermination des macro-contraintes par diffraction des rayons X avec détecteur plan (2D) et platine XYZ équipée d'un berceau sur des dépôts de phases 3D et mix 3D/2D.

Cette contrainte semble être très proche pour les deux matériaux car la pente est de -0,19 pour la phase 3D et de -0,16 pour le mix 3D/2D. De plus, l'allure sinusoïdale de la courbe autour de la corrélation linéaire traduit généralement la présence de gros grains ou de texture. Or la taille de grains est très faible dans notre cas ( $< 100$  nm). Ainsi, les macro-contraintes ne justifient pas à elles seules les changements apportés par le mix 3D/2D au niveau des contraintes. Il est intéressant de noter que la dernière valeur observée sur le tracé de la Figure 32 pour la valeur de  $\sin^2 \psi=0,75$  est très faible pour la phase 3D et mal corrélée par la représentation linéaire, tandis que la valeur observée pour le mix 3D/2D est comprise dans la corrélation linéaire. Cette observation indique une présence de contraintes de traction plus intense pour la phase 3D, systématiquement observée sur plusieurs mesures.

## 6) Conclusion

La cristallisation et les transformations de phases des pérovskites halogénées inorganiques de composition  $\text{CsPbI}_3$  et  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  ont été suivies précisément par diffraction des rayons X *in-situ* sur des films fraîchement préparés par *spin-coating* à partir d'une solution dans le DMSO. La cristallisation spontanée de ces films à température ambiante ( $30^\circ\text{C}$ ) pour former la phase noire gamma a été démontrée pour la première fois à notre connaissance. L'étude des différents polymorphes a montré que les transitions de phases gamma  $\rightarrow$  bêta  $\rightarrow$  alpha s'effectuent à la montée en température pour  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , tandis que la littérature décrit seulement le passage de la phase delta  $\rightarrow$  alpha en chauffant à  $320^\circ\text{C}$  pour  $\text{CsPbI}_3$  notamment. Ensuite, les transitions alpha  $\rightarrow$  bêta  $\rightarrow$  gamma s'effectuent à la descente. L'ajout de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  dans la solution de pérovskite a permis de stabiliser la phase noire de  $\text{CsPbI}_3$  à température ambiante lorsque cet échantillon référence transitait vers la phase jaune en-dessous de  $200^\circ\text{C}$ . L'évolution précise des paramètres de maille a été déterminée par affinement en utilisant la méthode de Le Bail à l'aide du logiciel FullProf (par corrélation de modèle). Ces analyses ont montré une distorsion des paramètres de maille induite par l'ajout de phase « 2D » qui s'insérerait aux joints de grains et influencerait la croissance du film de pérovskite. L'ajout de la phase « 2D » permet également de ralentir la cristallisation et d'obtenir des films avec une microstructure uniforme et des grains de taille micrométrique, tandis que la référence montre des crevasses/trous néfastes pour un dispositif photovoltaïque. Cette étude *in-situ* a été réalisée sur substrat d'ITO et de FTO/ $\text{SnO}_2$ , ce qui a permis de confirmer la reproductibilité de ces résultats indépendamment du type de substrat.

L'analyse des coefficients de dilatation thermique a permis de montrer que le mix 3D/2D possède une expansion thermique plus faible par rapport à la référence 3D, ce qui facilite la réduction des contraintes de tractions habituellement induites par la cristallisation des films encore « liquides » lors de l'étape de traitement thermique. L'ajout de phase « 2D » induit une contraction plus rapide du paramètre de contrainte  $\varepsilon$  lors de l'augmentation de la température de traitement thermique flash. Ceci permet d'expliquer la meilleure stabilité des films par l'introduction de contraintes compressives plus importantes que pour la référence 3D seule. Les films fabriqués à partir du mix 3D/2D ont en effet dévoilé une stabilité accrue quelle que soit la température de traitement thermique utilisée, permettant de conserver la phase noire entre 2 et 3 jours de plus que pour les phases 3D seules. L'augmentation de la température de traitement thermique permet d'augmenter la symétrie de la phase gamma orthorhombique conservée à température ambiante, vers une forme quadratique. Ce gain de symétrie semble bénéfique pour

la stabilité puisque l'augmentation de la température de traitement thermique permet de stabiliser la phase noire environ 4 jours à 300°C contre 3 jours à 200°C. La stabilité des films minces reste fortement influencée par les conditions extérieures et notamment la présence d'air humide. Des conditions spécifiques de formation des films minces doivent être mises en œuvre afin d'améliorer et de préserver la qualité des dépôts.

## Références

- [1] Y. Wang *et al.*, « Thermodynamically stabilized b-CsPbI<sub>3</sub>-based perovskite solar cells with efficiencies >18% », *Science*, p. 6, 2019.
- [2] W. Ke, I. Spanopoulos, C. C. Stoumpos, et M. G. Kanatzidis, « Myths and reality of HPbI<sub>3</sub> in halide perovskite solar cells », *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, nov. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07204-y.
- [3] D. Bai *et al.*, « Temperature-assisted crystallization for inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells to attain high stabilized efficiency 14.81% », *Nano Energy*, vol. 52, p. 408-415, oct. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.012.
- [4] W. Chen *et al.*, « Precise Control of Crystal Growth for Highly Efficient CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells », *Joule*, vol. 3, n° 1, p. 191-204, janv. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2018.10.011.
- [5] Y. Dong, K. Huang, J. Yang, J. Chang, J. Zhang, et Y. Yang, « Revealing the microstructure evolution of inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite via synchrotron radiation grazing incidence X-ray diffraction », *Nano Select*, p. 1-7, 2021.
- [6] T. Ozturk, E. Akman, A. E. Shalan, et S. Akin, « Composition engineering of operationally stable CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with a record efficiency over 17% », *Nano Energy*, vol. 87, p. 106157, sept. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106157.
- [7] A. Marronnier *et al.*, « Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Nano*, vol. 12, n° 4, p. 3477-3486, avr. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b00267.
- [8] R. J. Sutton *et al.*, « Cubic or Orthorhombic? Revealing the Crystal Structure of Metastable Black-Phase CsPbI<sub>3</sub> by Theory and Experiment », *ACS Energy Letters*, vol. 3, n° 8, p. 1787-1794, août 2018, doi: 10.1021/acsenerylett.8b00672.
- [9] G. Kim, H. Min, K. S. Lee, D. Y. Lee, S. M. Yoon, et S. I. Seok, « Impact of strain relaxation on performance of a-formamidinium lead iodide perovskite solar cells », p. 6, 2020.
- [10] Y. Zheng, X. Yang, R. Su, P. Wu, Q. Gong, et R. Zhu, « High-Performance CsPbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Efficiency over 18% via Spontaneous Interfacial Manipulation », *Advanced Functional Materials*, p. 2000457, mars 2020, doi: 10.1002/adfm.202000457.
- [11] Y. Yang *et al.*, « Defect Suppression in Oriented 2D Perovskite Solar Cells with Efficiency over 18% via Rerouting Crystallization Pathway », *Advanced Energy Materials*, vol. 11, p. 2002966, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202002966>.
- [12] J. Jeong *et al.*, « Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells », *Nature*, vol. 592, n° 381-385, avr. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03406-5.
- [13] H. Näsström *et al.*, « Dependence of phase transitions on halide ratio in inorganic CsPb(Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> perovskite thin films obtained from high-throughput experimentation », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, n° 43, p. 22626-22631, 2020, doi: 10.1039/DoTA08067E.
- [14] Z. Li *et al.*, « 2D-3D Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CsPbI<sub>2.5</sub>Br<sub>0.5</sub> Mixed-Dimensional Films for All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, n° 10, p. 4138-4146, mai 2020, doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c01134.
- [15] J. Lu, S.-C. Chen, et Q. Zheng, « Defect passivation of CsPbI<sub>2</sub>Br perovskites through Zn(II) doping: toward efficient and stable solar cells », *Science China Chemistry*, vol. 62, n° 8, p. 1044-1050, août 2019, doi: 10.1007/s11426-019-9486-0.
- [16] K. Wang *et al.*, « Precise Nucleation Regulation and Defect Passivation for Highly Efficient and Stable Carbon-Based CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells », p. 10.
- [17] Q. Ye *et al.*, « Cesium Lead Inorganic Solar Cell with Efficiency beyond 18% via Reduced Charge Recombination », *Advanced Materials*, vol. 31, n° 49, p. 1905143, déc. 2019, doi: 10.1002/adma.201905143.

- [18] Y. Hu *et al.*, « Bismuth Incorporation Stabilized  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> for Fully Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Letters*, vol. 2, n° 10, p. 2219-2227, oct. 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00508.
- [19] Z. Guo *et al.*, « Niobium Incorporation into CsPbI<sub>2</sub>Br for Stable and Efficient All-Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n° 22, p. 19994-20003, juin 2019, doi: 10.1021/acсами.9b03622.
- [20] B. Li *et al.*, « Surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic CsPbI<sub>3</sub> perovskites for high-performance solar cells », *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03169-0.
- [21] A. K. Jena, A. Kulkarni, Y. Sanehira, M. Ikegami, et T. Miyasaka, « Stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> in Ambient Room Temperature Conditions by Incorporating Eu into CsPbI<sub>3</sub> », *Chemistry of Materials*, vol. 30, n° 19, p. 6668-6674, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01808.
- [22] M. M. Tavakoli *et al.*, « Controllable Perovskite Crystallization via Antisolvent Technique Using Chloride Additives for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n° 17, p. 1803587, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201803587>.
- [23] S. M. Yoon, H. Min, J. B. Kim, G. Kim, K. S. Lee, et S. I. Seok, « Surface Engineering of Ambient-Air-Processed Cesium Lead Triiodide Layers for Efficient Solar Cells », *Joule*, vol. 5, n° 1, p. 183-196, janv. 2021, doi: 10.1016/j.joule.2020.11.020.
- [24] F. Zheng *et al.*, « Revealing the Role of Methylammonium Chloride for Improving the Performance of 2D Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 23, p. 25980-25990, juin 2020, doi: 10.1021/acсами.0c05714.
- [25] M. Wang, K. Deng, L. Meng, et L. Li, « Bifunctional Ytterbium (III) Chloride Driven Low-Temperature Synthesis of Stable  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> for High-Efficiency Inorganic Perovskite Solar Cells », *Small Methods*, p. 1900652, nov. 2019, doi: 10.1002/smt.201900652.
- [26] A. Vailionis *et al.*, « Symmetry and lattice mismatch induced strain accommodation near and away from correlated perovskite interfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 13, p. 131906, sept. 2014, doi: 10.1063/1.4896969.
- [27] F. Si, W. Hu, F. Tang, Y. Cheng, et H. Xue, « Electronic and optical properties of the wurtzite-ZnO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> interface: first-principles calculations », *J Mater Sci*, vol. 52, n° 24, p. 13841-13851, déc. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1276-2.
- [28] M. Afsari, A. Boochani, et M. Hantezadeh, « Electronic, optical and elastic properties of cubic perovskite CsPbI<sub>3</sub>: Using first principles study », *Optik*, vol. 127, n° 23, p. 11433-11443, déc. 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.09.013.
- [29] M. Kepenekian *et al.*, « Concept of Lattice Mismatch and Emergence of Surface States in Two-dimensional Hybrid Perovskite Quantum Wells », *Nano Lett.*, vol. 18, n° 9, p. 5603-5609, sept. 2018, doi: 10.1021/acsnanolett.8b02078.
- [30] J. A. Steele *et al.*, « Thermal unequilibrium of strained black CsPbI<sub>3</sub> thin films », *Science*, vol. 365, n° 6454, p. 679-684, août 2019, doi: 10.1126/science.aax3878.
- [31] R. Ellson *et al.*, « In situ DMSO hydration measurements of HTS compound libraries », *Comb Chem High Throughput Screen*, vol. 8, n° 6, p. 489-498, sept. 2005, doi: 10.2174/1386207054867382.
- [32] R. G. LeBel et D. A. I. Goring, « Density, Viscosity, Refractive Index, and Hygroscopicity of Mixtures of Water and Dimethyl Sulfoxide. », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 7, n° 1, p. 100-101, janv. 1962, doi: 10.1021/je60012a032.
- [33] C. Zhu *et al.*, « Strain engineering in perovskite solar cells and its impacts on carrier dynamics », *Nature Communications*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, févr. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08507-4.
- [34] E. Breniaux, E. J. Marin-Bernardez, E. Gallet, P. Dufour, et C. Tenailleau, « Synthesis and characterization of Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>BixCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15) derivative perovskite », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 247, p. 122870, juin 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122870.

- [35] H.-S. Kim et N.-G. Park, « Importance of tailoring lattice strain in halide perovskite crystals », *NPG Asia Materials*, vol. 12, n° 1, Art. n° 1, déc. 2020, doi: 10.1038/s41427-020-00265-w.
- [36] J.-W. Lee *et al.*, « Solid-phase hetero epitaxial growth of  $\alpha$ -phase formamidinium perovskite », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, nov. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19237-3.
- [37] D.-J. Xue *et al.*, « Regulating strain in perovskite thin films through charge-transport layers », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, mars 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15338-1.
- [38] F. Ke *et al.*, « Preserving a robust CsPbI<sub>3</sub> perovskite phase via pressure-directed octahedral tilt », *Nature Communications*, vol. 12, n° 1, Art. n° 1, janv. 2021, doi: 10.1038/s41467-020-20745-5.
- [39] M. Fievez *et al.*, « Slot-die coated methylammonium-free perovskite solar cells with 18% efficiency », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 230, p. 111189, sept. 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111189.
- [40] A. Manekkathodi, A. Marzouk, J. Ponraj, A. Belaidi, et S. Ashhab, « Observation of Structural Phase Transitions and PbI<sub>2</sub> Formation During the Degradation of Triple-Cation Double-Halide Perovskites », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, n° 7, p. 6302-6309, juill. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00515.
- [41] R. J. Sutton *et al.*, « Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 6, n° 8, p. 1502458, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502458>.
- [42] Z. Arain *et al.*, « Low-Temperature Annealed Perovskite Films: A Trade-Off between Fast and Retarded Crystallization via Solvent Engineering », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 18, p. 16704-16712, mai 2019, doi: 10.1021/acsami.9b02297.
- [43] « Macherauch, E., Wohlfahrt, H., & Wolfstieg, U. (1973). Zur zweckmäßigen definition von eigenspannungen. *HTM*, 28(3), 201-211. »

---

# Chapitre 5

-

Préparation de films minces à base  
de pérovskite halogénée  
inorganique pour la fabrication de  
dispositifs photovoltaïques

---



Introduction.....	200
1) Dépôts de films de pérovskite sur substrats de FTO et FTO/SnO <sub>2</sub> sous air.....	201
2) Dépôts de films minces sous flux d'azote.....	204
a) Impact du flux sur la microstructure et la cristallinité .....	204
b) Optimisation du procédé de dépôts de films minces .....	209
c) CsPb <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> I <sub>2</sub> Br/Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> - Tentatives de substitution du plomb par l'indium sur films minces de composition.....	213
3) Fabrication de dispositifs photovoltaïques.....	221
a) Architectures multicouches des dispositifs .....	221
b) Optimisation de la couche de la phase pérovskite dans les conditions de XLIM.....	222
c) Cellules solaires à base de mix 3D/2D CsPbI <sub>2</sub> Br/Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> en présence d'indium .....	225
d) Cellules solaires à base de pérovskite 3D hybride multi-cations FA <sub>0,85</sub> Cs <sub>0,15</sub> PbI <sub>0,85</sub> Br <sub>0,15</sub> /Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> .....	227
4) Etude de la texture des films minces de CsPbI <sub>2</sub> Br/Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> en présence d'indium.....	228
5) Etude de microdéformations des films minces de CsPbI <sub>2</sub> Br/Cs <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> en présence d'indium .....	233
6) Conclusion.....	238
Références .....	239

### Introduction

Le rapport 3D/2D des films minces a été optimisé dans la première partie de ces travaux de telle manière à ce que la qualité des films soit suffisante pour les intégrer dans des dispositifs photovoltaïques. Le substrat de FTO/SnO<sub>2</sub> sera privilégié dans cette étude car il permet d'améliorer le contact entre la pérovskite et l'électrode transparente de FTO, en favorisant l'alignement des bandes électroniques ainsi que le transport des électrons vers l'électrode. L'utilisation d'une atmosphère d'argon ou d'azote en boîte à gants est très souvent décrite dans la littérature pour élaborer des films minces stables et obtenir une bonne microstructure. L'utilisation d'un flux d'azote soufflé sur le substrat lors de la cristallisation est un procédé peu répertorié dans la littérature, où les étapes de traitements thermiques sont souvent réalisées en boîte à gants. Cependant, certaines études ont déjà montré l'apport bénéfique d'un flux (d'air ou d'azote) à température ambiante ou chauffé (type décapeur thermique), afin de contrôler l'étape de traitement thermique des films liquides contenant la pérovskite [1]-[3]. En effet, cette étape est cruciale car deux phénomènes ont lieu en parallèle : l'évaporation du solvant contenant la couche de pérovskite encore liquide dans l'air ambiant et la cristallisation de la pérovskite qui passe ainsi d'un état solubilisé à un état solide lors du retrait du solvant. Contrôler précisément cette étape est donc très important pour des raisons de reproductibilité mais également pour les effets sur la microstructure et la cristallinité des films minces [4]. Par la suite, des tentatives de substitutions ont été réalisées sur le mix 3D/2D. La substitution partielle du plomb est couramment visée dans la littérature, notamment pour réduire l'utilisation de cet élément toxique. Cependant la faible substitution du plomb permet en général surtout de modifier la cristallisation et la microstructure des films minces en jouant sur l'affinité du dopant avec le solvant et sur l'intégration du dopant, en insertion ou sur le site de l'élément substitué. Des dispositifs photovoltaïques ont été réalisés à partir des matériaux optimisés, en collaboration avec le laboratoire XLIM de Limoges, afin de tester les performances de conversion photovoltaïque des matériaux optimisés. Une étude de la texture des films minces fabriqués avec ce nouveau procédé a pu être réalisée. La diffraction des rayons X sur dispositif équipé d'un berceau, d'une platine XYZ et d'un détecteur plan (à 2 dimensions), a été réalisée en collaboration avec le laboratoire CEMES de Toulouse. Cette analyse a permis de déterminer l'orientation cristalline des plans de diffraction et de qualifier la texture des films par des tracés de figures de pôle. Des études par DRX en mode dynamique sur films texturés complètent cette étude afin de déterminer les micro-contraintes par la méthode de Williamson-Hall ainsi que l'effet de ces contraintes sur la stabilité de la phase noire.

### 1) Dépôts de films de pérovskite sur substrats de FTO et FTO/SnO<sub>2</sub> sous air

Pour la fabrication des substrats de FTO/SnO<sub>2</sub>, la couche de SnO<sub>2</sub> (matériau transporteur d'électron pour le dispositif PV complet) a été préparée sur le substrat commercial de FTO à partir d'une solution colloïdale aqueuse de nanoparticules de SnO<sub>2</sub> (suspension commerciale Alfa Aesar, 15% massique + 1% vol. d'isopropanol). Les photographies des dépôts de notre phase dite « 3D » CsPbI<sub>2</sub>Br sont visibles sur la Figure 1, sur substrats de FTO et de FTO/SnO<sub>2</sub>. Le dépôt sur FTO apparaît opaque, de manière très similaire aux dépôts réalisés sur ITO décrits dans le chapitre 4, tandis que le dépôt est presque transparent pour le substrat comportant la couche de SnO<sub>2</sub>. Des mesures réalisées au profilomètre mécanique et présentées sur la Figure 2 illustrent la faible épaisseur des films de pérovskite obtenus sur FTO/SnO<sub>2</sub> quelle que soit la vitesse utilisée. Pour des dépôts utilisant des vitesses inférieures à 2000 rpm, le film cristallise de manière inhomogène et forme de gros agrégats, rendant l'épaisseur très difficile à mesurer. Pour des dépôts réalisés à des vitesses de rotation supérieures à 5000 rpm, l'épaisseur du film n'a pas pu être précisément déterminée. Les seules valeurs de vitesse efficaces se situent donc entre 2000 et 4000 rpm, où les épaisseurs sont inférieures à 150 nm (120 nm au maximum pour 2000 rpm), tandis que les dépôts réalisés à la même vitesse sur FTO permettent d'obtenir des épaisseurs de 250-300 nm. Rappelons ici que selon la littérature, l'épaisseur minimale effective pour une cellule photovoltaïque à base de pérovskites halogénées est généralement supérieure à 300 nm et peut aller jusqu'à plus de 800 nm [5].



Figure 1 Photographies réalisées sur une feuille à carreaux de films de CsPbI<sub>2</sub>Br déposées sur FTO (à gauche) et FTO/SnO<sub>2</sub> (à droite) par spin-coating à 3000 rpm.

Afin d'optimiser la qualité du dépôt, il est possible d'utiliser différents types de solvants et ainsi de jouer sur les concentrations des solutions déposées. Dans notre cas, l'utilisation du DMSO a été préférée car ce solvant permet d'atteindre les plus hautes concentrations. Les dépôts ont jusqu'ici été réalisés à partir d'une solution à 1 M de phase pérovskite. Cependant, il est possible d'obtenir un film liquide plus concentré à vitesse de rotation équivalente et de former un film

plus épais. Les mesures d'épaisseurs de films déposés à partir d'une solution concentrée à 1,4 M sont présentées sur la Figure 3.

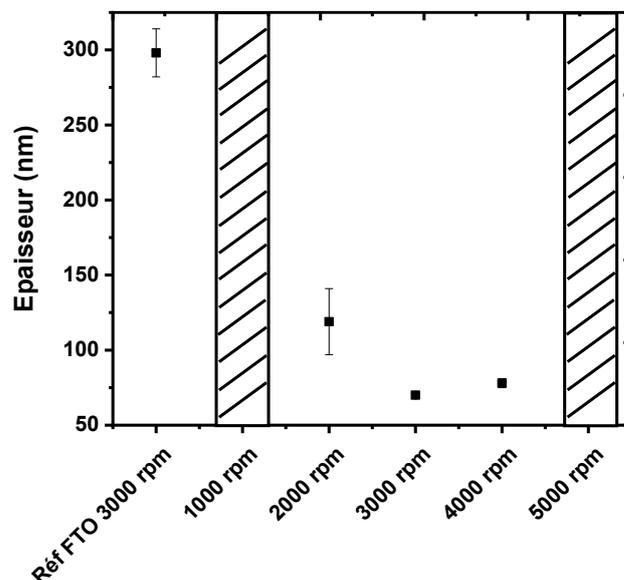


Figure 2 Epaisseurs de chaque dépôt de CsPbI<sub>2</sub>Br sur FTO/SnO<sub>2</sub> à différentes vitesses de spin-coating en utilisant une solution concentrée à 1M.

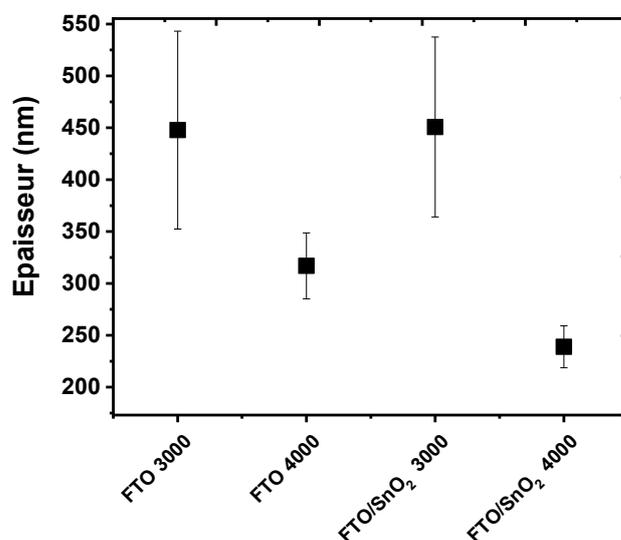


Figure 3 Epaisseurs des dépôts de CsPbI<sub>2</sub>Br sur FTO et FTO/SnO<sub>2</sub> à 3000 et 4000 rpm, en utilisant une solution concentrée à 1,4 M.

Quelque soit le substrat, les épaisseurs obtenues à 3000 et 4000 rpm sont satisfaisantes pour fabriquer un dispositif photovoltaïque. Les valeurs sont d'environ 450 nm à 3000 rpm pour les deux types de substrats, tandis que cette valeur diminue à 320 et 240 nm pour FTO et FTO/SnO<sub>2</sub>, respectivement, lorsque la vitesse est augmentée à 4000 rpm. Les photographies de ces dépôts sur les deux types de substrats sont présentés sur la Figure 4 et montrent tous deux une bonne

opacité à la lumière. Cette observation traduit une bonne absorption de la lumière avec une épaisseur mesurée au profilomètre mécanique de l'ordre de 300 nm.



Figure 4 Photographies des dépôts de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  sur FTO et FTO/ $\text{SnO}_2$  à 4000 rpm en utilisant une solution concentrée à 1,4 M.

Les paramètres optimisés dans le Chapitre 4 avec le traitement thermique flash à 325°C pendant 5 secondes ont été utilisés lors des traitements thermiques des dépôts de la phase  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  et du mix 3D/2D sur FTO/ $\text{SnO}_2$  (voir Figure 5).

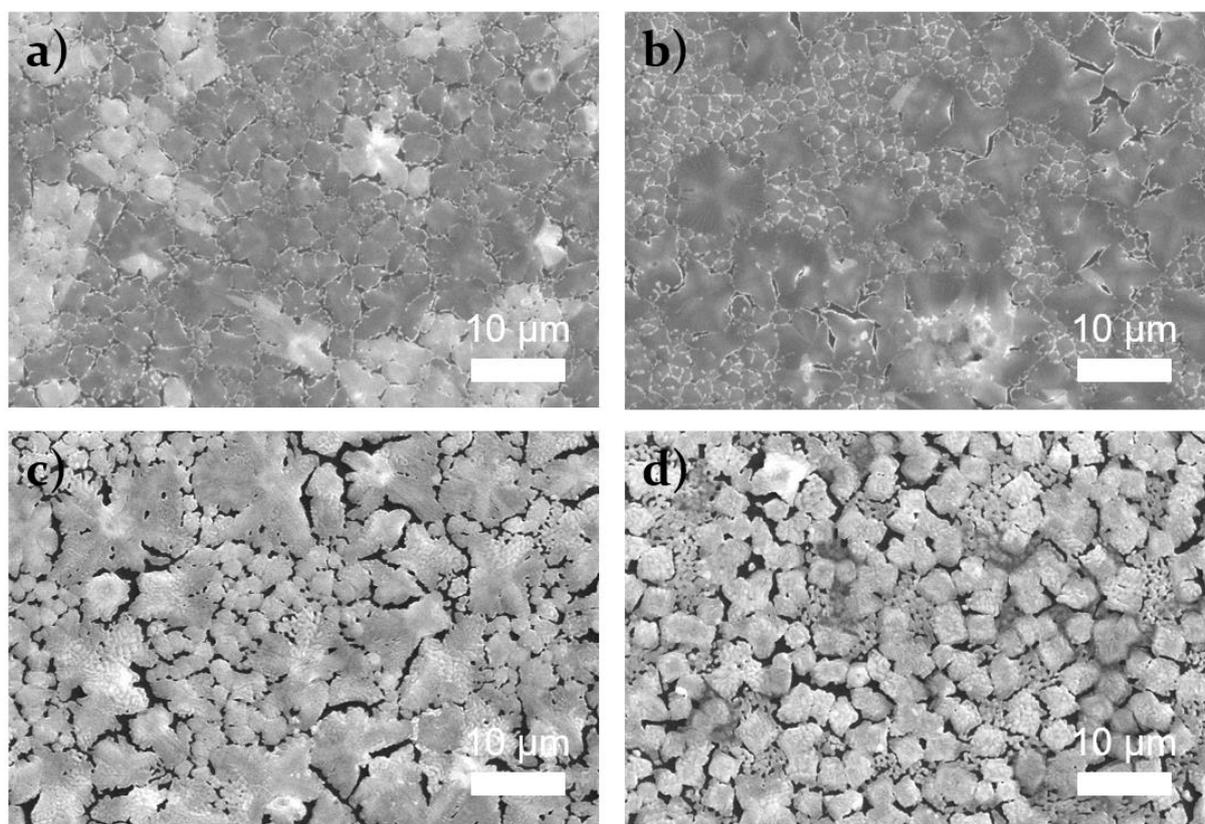


Figure 5 Images MEB correspondantes de films minces de composés a,c) 3D et b,d) 3D/2D déposées sur FTO/ $\text{SnO}_2$  à 325°C, avant (haut) et après (bas) vieillissement une journée sous air humide.

Les microstructures correspondantes observées au MEB montrent des grains de taille plus variables pour le mix 3D/2D que pour la phase 3D seule. Deux types de phases sont distinguées par contraste chimique au MEB pour l'échantillon référence de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ . Ces grains plus clairs

correspondent à des domaines de phase jaune minoritaire qui réapparaissent alors que les films sont exposés à l'humidité de l'air ambiant, comme cela a été mis en évidence par ailleurs [6]. Pour le mix 3D/2D, cette phase jaune peut également être observée aux joints de grains qui apparaissent plus clairs que le centre des grains. La phase jaune semble là encore « attaquer » la phase noire aux joints de grains et la « grignoter » petit à petit pour ne laisser apparaître que la phase jaune au bout de 24 heures environ pour ces 2 échantillons exposés à l'air ambiant. La microstructure post-dégradation montre de nombreuses crevasses entre les grains qui n'étaient pas présentes lorsque la phase noire était cristallisée. Il apparaît ainsi que cette transition de la phase noire vers la phase jaune soit capable de modifier la microstructure du film. Des particules de formes carrées sont observées pour le mix 3D/2D après 24h de vieillissement, ce qui traduit une différence de cristallisation du mélange, imposée par la présence de la phase « 2D ».

En résumé, bien que les dépôts ainsi réalisés sur FTO/SnO<sub>2</sub> soient initialement de qualité convenable et compacte, l'impact de l'humidité sur la stabilité de la structure orthorhombique noire est conséquent et ne permet pas de la conserver plus de quelques jours dans ces conditions. De plus de nombreuses crevasses sont tout de même observées aussi bien pour les films de phase 3D que de mix 3D/2D. Il serait donc nécessaire d'améliorer la qualité de ces films et de les réaliser sous une atmosphère sèche et inerte vis-à-vis du film de pérovskite. L'utilisation d'une boîte à gants est souvent spécifiée dans la littérature, mais il existe relativement peu d'études réalisées sous conditions ambiantes à l'aide d'un flux d'azote. Ce type de procédé peut en effet permettre non-seulement de recréer très localement les conditions inertes et sèches et de modifier la cinétique d'évaporation du solvant lors du traitement thermique.

### 2) Dépôts de films minces sous flux d'azote

#### a) Impact du flux sur la microstructure et la cristallinité

Un schéma illustrant les différentes étapes d'évaporation du solvant lors du dépôt de films minces de pérovskite est présenté sur la Figure 6, d'après les travaux de Gao et coll. [7]. Trois étapes successives sont ainsi décrites lors du retrait du solvant du film liquide de pérovskite. Le solvant passe d'abord de l'état liquide à l'état gazeux. Pour le DMSO, la température théorique nécessaire à ce changement d'état est de 189°C. Cependant, il est possible de faire cristalliser un film de pérovskite à partir d'une solution de DMSO à de plus faibles températures étant donné la faible épaisseur du film liquide déposé. Chen et coll. ont par exemple montré que 3 étapes

successives de traitement thermique à 50, 100 puis 160°C permettaient d'obtenir une bonne microstructure et un rendement de plus de 16% avec la pérovskite CsPbI<sub>2</sub>Br.

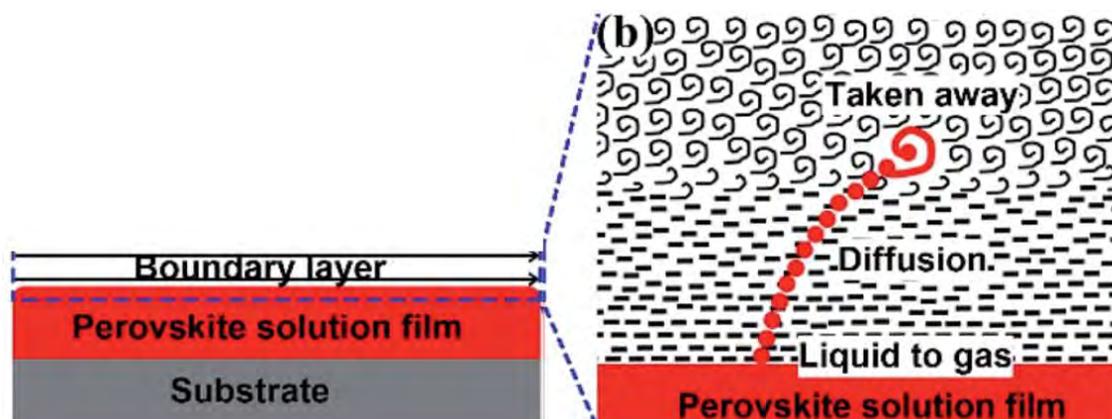


Figure 6 Modèle traduisant les différentes étapes d'évaporation du solvant de la pérovskite, d'après les travaux de Gao et coll. [8].

Durant la deuxième étape décrite par Gao et coll., le solvant diffuse lentement sur une distance  $d$ , alors appelée la couche limitante (ou *boundary layer*). Cette couche symbolise l'étape limitante du retrait du solvant avant que celui-ci ne soit à l'air libre et n'interagisse plus avec le substrat (3<sup>e</sup> et dernière étape). Dans leur étude, Gao et coll. utilisent la formule suivante :

$$d = \frac{L}{\sqrt{(Re)}}$$

Où  $d$  est l'épaisseur de la couche limitante (en mm),  $L$  la distance à laquelle est placée le flux de gaz balayant la surface (en mm) et  $Re$  le nombre de Reynolds, une grandeur aérodynamique adimensionnelle traduisant la nature de l'écoulement d'air, de laminaire à turbulent. Ce nombre de Reynolds est lui-même proportionnel à la vitesse et la densité du flux de gaz et inversement proportionnel à la viscosité du gaz. L'augmentation de la vitesse du flux de gaz balayant la surface permet donc de diminuer l'épaisseur correspondante à la couche limitante. Ce phénomène accélère la vitesse d'évaporation du solvant. Rappelons ici qu'une accélération de la vitesse d'évaporation du solvant se traduit par une homogénéisation du retrait du solvant lors de l'étape de cristallisation, favorisant ainsi l'obtention d'une couche mince compacte et recouvrante sur toute la surface du substrat. Théoriquement, la température de l'air est un facteur important puisque la viscosité de l'air augmente avec la température, tandis que sa densité diminue. Cependant, les travaux de Gao et coll. montrent un faible impact de la température du flux de gaz, testée entre 20 et 150°C, sur la distance  $d$ . Le facteur déterminant privilégié dans cette étude est la vitesse du flux de gaz utilisé. En passant d'une vitesse de 5 à 45 m/s, cette distance est divisée par 3. Dans leurs travaux, Gao et coll. ont observé que la

diminution de la distance  $d$  liée à l'augmentation de la vitesse du flux de gaz balayant la surface, s'accompagnent d'une amélioration de la microstructure qui devient plus compacte. Avec un flux de 6,5 m/s, le film présente de grands grains en forme d'aiguilles avec des trous observés sur tout le substrat. Lorsque la vitesse du gaz est augmentée à 19 m/s, les tailles des rouleaux et des trous sont réduites. Enfin, pour une vitesse de 46 m/s, le film obtenu est composé de grains compacts, sans trous d'épingle et avec une très faible rugosité [8].

Les travaux de Chen et coll. portant sur l'étude de la cristallisation de films minces de pérovskite par diffraction des rayons X en configuration rasante, a permis de montrer que la cristallisation du film s'effectue de l'interface liquide/air vers l'interface liquide/substrat, soit du haut vers le bas (voir Figure 7). La formation d'intermédiaires de phases de MAI-PbI<sub>2</sub>-DMSO a été observée par des pics de diffraction aux bas angles. Une disparition plus rapide de ces pics a été mesurée pour de faibles angles de diffraction (donc en surface). La croissance des films s'effectuerait donc de manière verticale lorsque le solvant s'évapore et serait indépendante du type de substrat ou de la composition de la pérovskite.

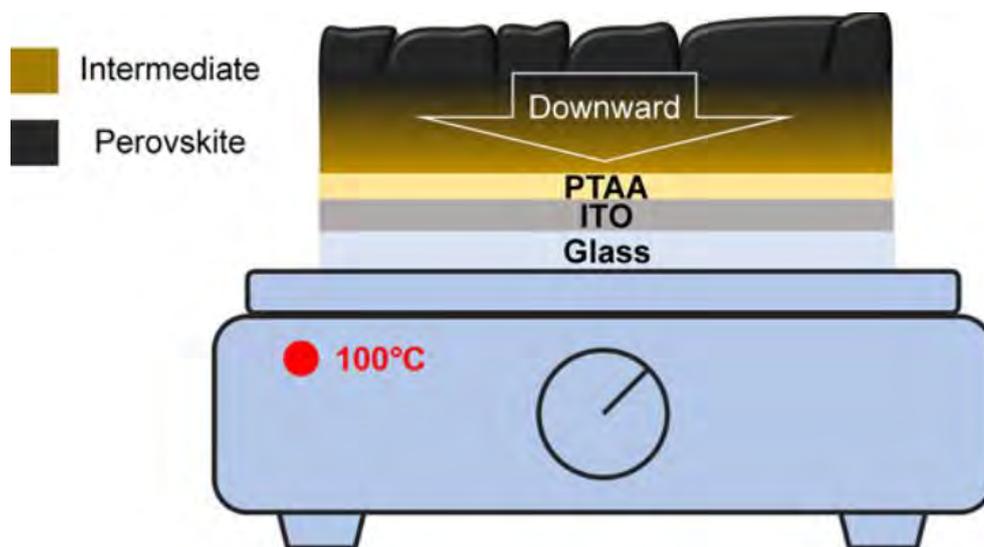


Figure 7 Schéma illustrant la cristallisation de haut en bas en passant de l'interface liquide/air vers l'interface liquide/substrat (vers le bas) d'après les travaux de Chen et coll. [4].

Comme observé dans le chapitre précédent, la température utilisée pour le traitement thermique a un impact significatif sur la microstructure et la stabilité des films minces. L'utilisation d'un flux d'azote permettrait donc d'améliorer la qualité du film. Cependant, nous avons observé que le flux de gaz balayant la surface d'une plaque chauffante portée à une température précise participe à la refroidir par convection. La Figure 8 présente l'évolution de la température de la surface de la plaque chauffante mesurée à l'aide d'un thermocouple extérieur, en fonction de la température de consigne. Cette calibration est effectuée pour un flux sous une pression de 1 bar

et avec la source de gaz placée à 5 mm de la surface de la plaque chauffante. Dans cette configuration, la vitesse du flux d'azote est d'environ 23 m/s avec un débit de 0,46 L/s, calculé pour une section circulaire de 5 mm ( $\sim 19,6 \text{ mm}^2$ ).

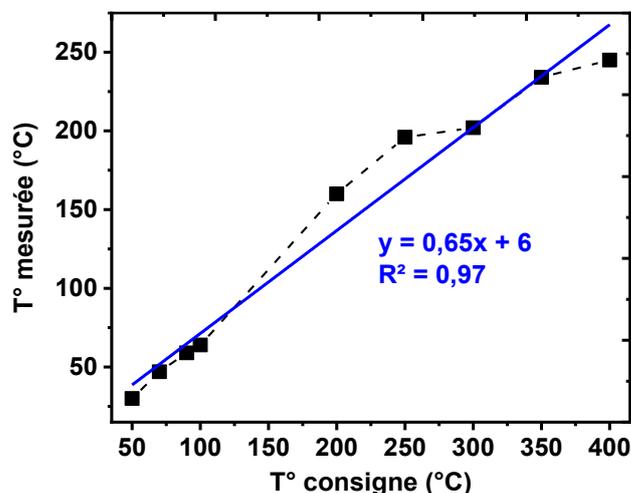


Figure 8 Variation de la température mesurée sur la plaque chauffante à l'aide d'un thermocouple en fonction de la température de consigne.

Une corrélation linéaire peut être effectuée pour affiner l'évolution de la température en surface de la plaque chauffante et montre une pente de 0,65. Cette pente serait proche de 1 si le flux d'air ne refroidissait pas la plaque. Il est donc nécessaire de tenir compte du refroidissement de la plaque imposée par le flux continu de gaz pour l'étape de traitement thermique, notamment afin de bien évaporer tout le solvant contenu dans la couche de pérovskite.

Les images MEB des couches minces de pérovskite  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  obtenues à l'aide de ce nouveau procédé sont exposées sur la Figure 9. La différence entre un substrat traité sous air et un substrat traité sous flux d'azote apparaît de manière significative. Tandis qu'un dépôt inhomogène, composé de gros grains isolés, est observé pour le film déposé sous air, un dépôt nettement plus compact et homogène, composé de grains de tailles inférieures au micromètre est obtenu pour le dépôt sous flux d'azote. Les photographies des films correspondants présentées à la Figure 10, de face et en réflexion de la lumière, montrent également une amélioration de l'homogénéité de la surface ainsi qu'une diminution des effets de bords, notamment aux coins du substrat. En effet, lors du traitement des dépôts sous air, des formes rondes sont souvent observées aux coins du substrat, correspondantes à des surépaisseurs liées à un effet de tension de surface retenant un excédent de solvant qui est mal éjecté lors de la mise en rotation du « *spin-coater* ». Le flux d'azote minimise cet effet en permettant une évaporation homogène du solvant sur toute la surface du substrat.

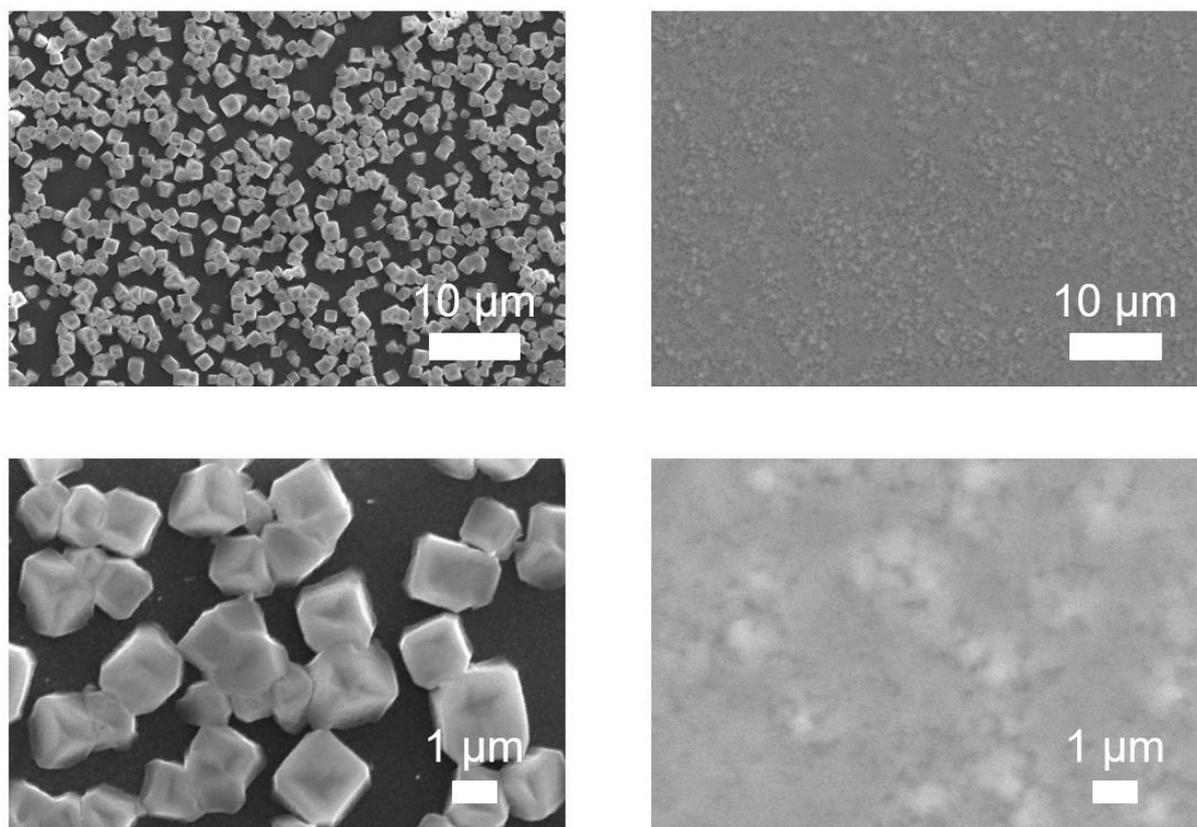


Figure 9 Images MEB de dépôts de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  sur FTO à  $200^\circ\text{C}$  sous air (à gauche) et sous flux d'azote (à droite).

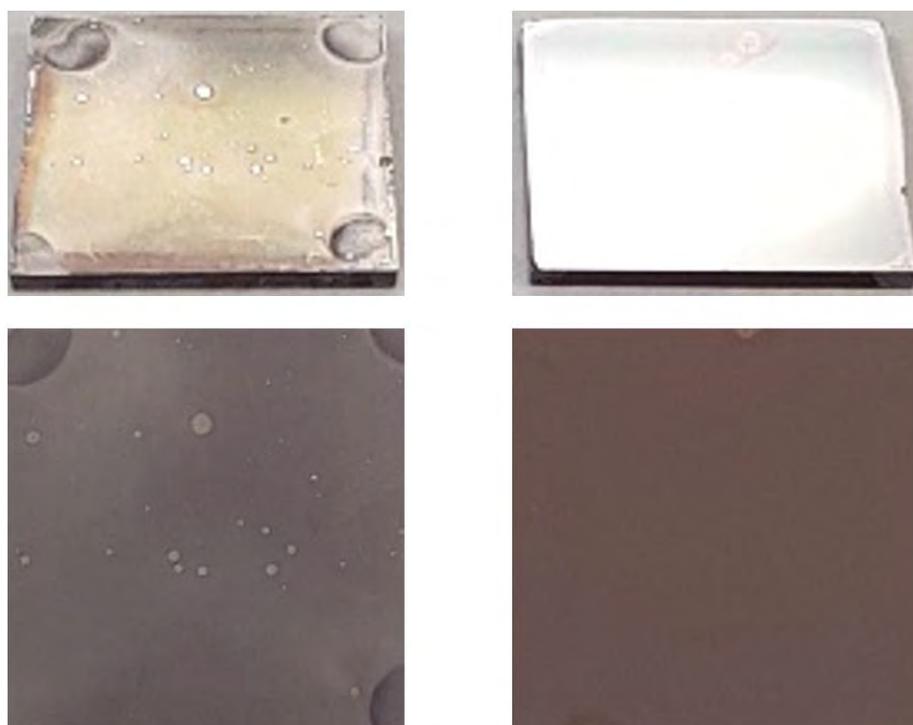


Figure 10 Photographies de dépôts de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  sur FTO à  $200^\circ\text{C}$  sous air (à gauche) et sous flux d'azote (à droite), réalisées de face et en réflexion de la lumière.

b) Optimisation du procédé de dépôts de films minces

Les images obtenues au microscope à balayage électronique pour des films déposés sur FTO/SnO<sub>2</sub> sont présentées sur la Figure 11, en fonction de la distance et du débit du flux.

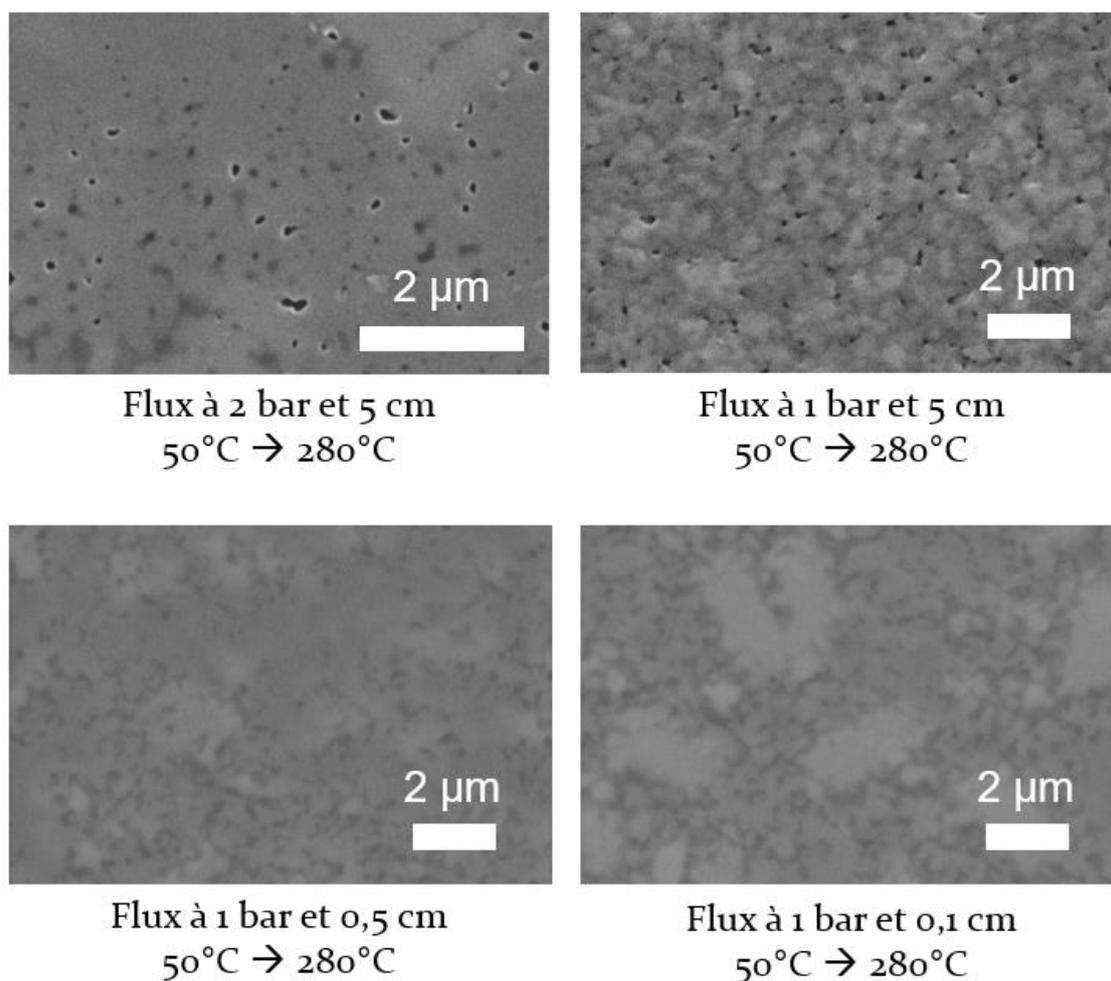


Figure 11 Images MEB de dépôts de CsPbI<sub>2</sub>Br sur FTO/SnO<sub>2</sub> en fonction du débit et de la distance de la buse soufflante par rapport au substrat.

Dans un premier temps, les dépôts ont été effectués à débit maximal de 2 bars (correspondant à environ 0,9 L/s). Sur l'image MEB correspondante, des trous d'épingles sont observés systématiquement sur tout le film. En réduisant le débit à 1 bar (0,46 L/s), la taille des trous d'épingles semble réduite, bien que beaucoup de trous soient encore observés sur le film. En réduisant la distance de 5 cm à 0,5 cm, le film obtenu apparaît complètement recouvrant et les trous d'épingles ont complètement disparu à cette échelle d'observation. La distance de 0,1 cm fait apparaître de grands domaines clairs et inhomogènes dans le dépôt. Les conditions de flux à 1 bar avec l'extrémité de la buse soufflante placée à 0,5 cm de la plaque chauffante semblent donc optimum pour obtenir le dépôt de pérovskite le plus homogène et le plus recouvrant

possible. Comme observé par Gao et coll., le procédé est fortement influencé par les paramètres liés à l'épaisseur de la couche limitante  $d$  [8]. En diminuant la distance entre la source d'azote et le substrat, il est donc possible de rendre le film plus homogène.

Afin d'améliorer la microstructure des dépôts, diverses températures de traitement thermique ont été testées. Dans la littérature, les valeurs utilisées pour cette étape peuvent varier du simple au double. Dans nos travaux, nous privilégierons l'utilisation de plusieurs étapes avec une montée en température graduelle afin d'obtenir la microstructure la plus intéressante pour un dispositif photovoltaïque, comme rapporté dans les travaux précédents de Chen et coll. [9]. Une faible température (de l'ordre de  $50^{\circ}\text{C}$ ) est privilégiée dans cette optique pour la première étape de traitement thermique. La Figure 12 montre l'évolution de la microstructure et de l'aspect visuel de films traités à  $50$ ,  $70$  et  $90^{\circ}\text{C}$  en première étape de traitement thermique ( $T_1$ ). Ces films sont ensuite tous traités à  $200^{\circ}\text{C}$  pour évaporer complètement le solvant. Le dépôt perd visuellement son homogénéité lorsque la  $T_1$  augmente de  $50^{\circ}\text{C}$  à  $70^{\circ}\text{C}$  puis à  $90^{\circ}\text{C}$ . D'après les photos prises sur ces films, une surcouche floue apparaît pour des températures supérieures ou égales à  $70^{\circ}\text{C}$ . La température de  $70^{\circ}\text{C}$  semble charnière puisque la moitié de l'échantillon seulement comporte cette surcouche floue, qui peut être attribuée à la formation d'une couche amorphe sur le substrat sur une zone où le flux d'azote est moins puissant. L'observation de ce phénomène a également été faite par Gao et coll. qui décrivent une couche « blurry and opaque » observée lorsque la température de l'air est supérieure à  $20^{\circ}\text{C}$  ou lorsque la vitesse du flux d'air est inférieure à  $46\text{ m/s}$ , sans toutefois apporter de réponse quant à la nature de cette couche [8]. Dans un second article de Gao et coll. portant sur la fabrication de films minces assistée par un flux d'air en utilisant la technique de *doctor-blade coating*, une couche floue est une nouvelle fois observée lors de la fabrication de films de taille intermédiaire ( $5 \times 5\text{ cm}^2$ ), ou lorsque la vitesse du flux est plus faible que  $300\text{ L/s}$  et que la distance entre le flux et le substrat est supérieur à  $1\text{ mm}$  [7]. Ce phénomène est attribué à une transition d'un film uniforme vers la formation de gros cristaux « dendritiques » sous forme d'aiguilles ou de filaments formant des trous dans le dépôt et augmentant la rugosité moyenne du dépôt. Finalement, la formation de cette couche floue observable à l'œil nu est donc à éviter puisqu'elle correspond généralement à une perte de qualité du dépôt. Il est cependant difficile de déceler un changement net de microstructure au MEB sur les dépôts traités à différentes températures  $T_1$  (sur la Figure 12).

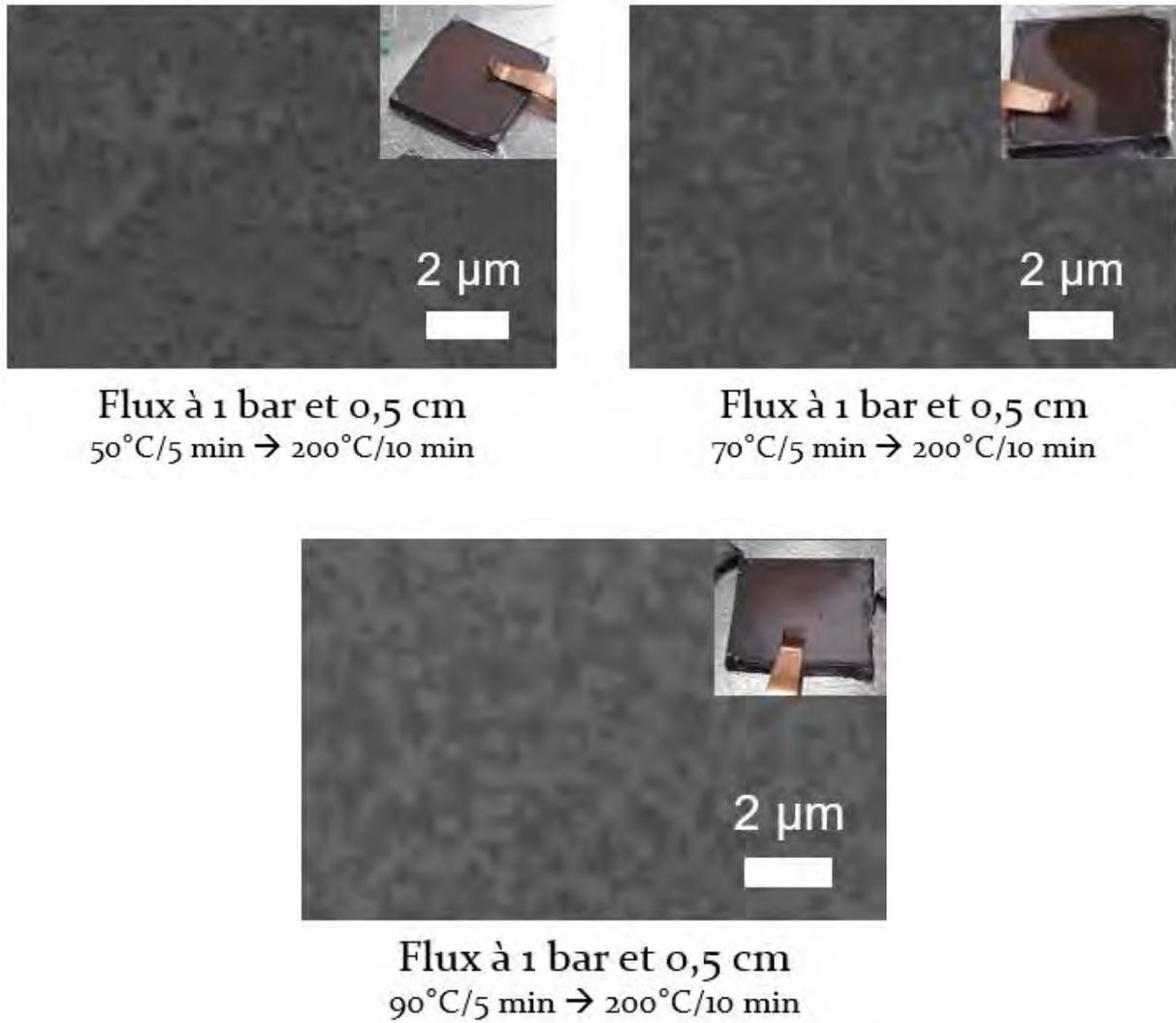


Figure 12 Images MEB et photographies correspondantes de dépôts de CsPbI<sub>2</sub>Br sur FTO/SnO<sub>2</sub> en fonction de la première température de traitement thermique (T<sub>1</sub>).

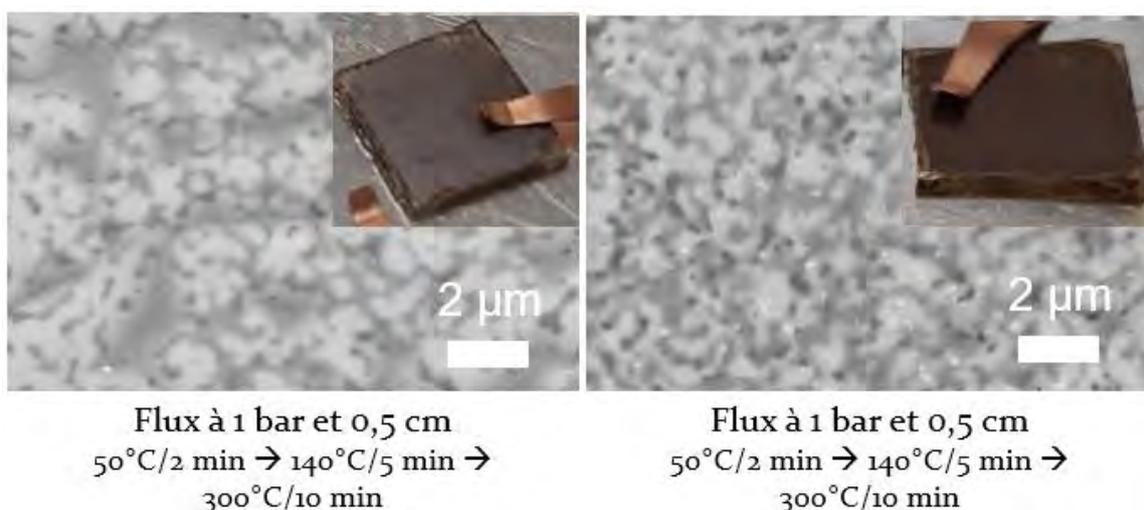
L'aspect flou est également observé sur la Figure 13 pour le dépôt où la seconde étape de traitement thermique (T<sub>2</sub>) est réalisée directement à 300°C. Une microstructure inhomogène est observable sur ce dépôt, avec des trous d'épingles et des grains difficiles à discerner, probablement dus à la présence de cette surcouche. Par la suite, la température T<sub>2</sub> a été abaissée à 140°C pendant 5 minutes suivie d'un 3<sup>e</sup> traitement à une température T<sub>3</sub> de 300°C pendant 10 minutes (voir Figure 14). La microstructure résultante est différente. Les grains sont plus discernables, le substrat apparaît homogène et aucun trou n'est observé. Il apparaît donc qu'un traitement thermique progressif en trois étapes donne le film de meilleure qualité. Les dépôts de CsPbI<sub>2</sub>Br et du mix 3D/2D réalisés dans les mêmes conditions sont présentés sur la Figure 14. La microstructure du mix 3D/2D apparaît semblable à une cellule organique en hétérojonction où les deux phases semblent entremêlées avec une grande surface de contact [10]. Il est important de noter que la taille des grains des films obtenus pour le mix 3D/2D semble plus

faible que pour la phase 3D seule. Dans ces conditions, ce procédé ne permet pas d'obtenir des grains de tailles supérieures au micromètre. Ces dépôts ont été réalisés à la vitesse de rotation de *spin-coating* de 3000 rpm. L'augmentation de l'épaisseur du film pourrait probablement permettre d'augmenter la taille de grains résultante. Cependant, nous ne nous intéresserons pas à augmenter l'épaisseur des films, la valeur de 300 nm étant suffisante pour obtenir une bonne absorption du spectre UV-Visible et de bonnes performances photovoltaïques [9].



Flux à 1 bar et 0,5 cm  
60°C/5 min → 300°C/10 min

Figure 13 Images MEB et photographies correspondantes de dépôts de CsPbI<sub>2</sub>Br sur FTO/SnO<sub>2</sub> en fonction de la deuxième température de traitement thermique.



Flux à 1 bar et 0,5 cm  
50°C/2 min → 140°C/5 min →  
300°C/10 min

Flux à 1 bar et 0,5 cm  
50°C/2 min → 140°C/5 min →  
300°C/10 min

Figure 14 Images MEB et photographies correspondantes de dépôts de CsPbI<sub>2</sub>Br (à gauche) et CsPbI<sub>2</sub>Br/2D (à droite) sur substrats de FTO/SnO<sub>2</sub> avec les 3 traitements thermiques successifs.

c)  $\text{CsPb}_{1-x}\text{In}_x\text{I}_2\text{Br}/\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  - Tentatives de substitution du plomb par l'indium sur films minces de composition

Le remplacement du plomb par un autre élément du tableau périodique est largement répandu pour des raisons évidentes de toxicité mais aussi dans le but de stabiliser la phase active des pérovskites. De nombreux éléments chimiques ont déjà été intégrés dans la structure  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , avec des effets intéressants tels que : l'augmentation de la taille de grains, la réduction des défauts, ou encore l'amélioration des performances photovoltaïques (voir Chapitre 1). Comme observée sur la Figure 14 précédente, la morphologie des films optimisés pour le mix 3D/2D montre un aspect contrasté de 2 phases entremêlées où la formation de grains de forme sphérique ne semble pas être favorisée. Cette morphologie sphérique présente généralement les meilleurs résultats dans la littérature, où il est fréquemment noté que l'augmentation de la taille des grains améliore aussi les performances photovoltaïques [9], [11]–[13]. C'est dans cette optique que des tentatives de dopage par substitution ont été réalisées sur le site du plomb en cherchant notamment à remplacer cet élément par l'indium. Ce dernier a déjà été intégré dans la phase  $\text{CsPbIBr}_2$  et les résultats ont prouvés une nette amélioration des performances des dispositifs en apportant notamment une réduction des défauts cristallins ainsi qu'une amélioration des propriétés d'absorption optique [14]. L'indium a également été sélectionné car il présente des propriétés chimiques proches du plomb mais également de l'étain, les trois étant classés dans la famille des métaux pauvres. L'indium possède un degré d'oxydation modulable (+1 ou +3) et une taille (80 pm pour  $\text{In}^{3+}$  contre 120 pm pour  $\text{Pb}^{2+}$ ) lui permettant potentiellement de s'intégrer en substitution sur le site du plomb, malgré une valence différente. L'indium posséderait également la capacité de former un degré d'oxydation +2 en présence d'halogènes, par formation de liaisons métalliques In-In [15]. Ce phénomène pourrait permettre à l'indium d'avoir un effet différent lorsqu'il est intégré dans la pérovskite, par rapport au bismuth qui possède une valence plus rigide qui entraîne la formation de micro-contraintes et de défauts qui réduisent la taille des grains [16], [17].

La Figure 15 détaille l'évolution chronologique de films de la phase 3D  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , du mix 3D/2D seul et substitué à 10% molaire d'indium dans la phase 3D, traités à 50°C sous flux d'azote. De manière similaire à l'étude in-situ présentée dans le Chapitre 4, la cristallisation apparaît ralentie par l'intégration de la phase « 2D ». Le mix 3D/2D présente un changement de couleur au-delà de 10 secondes de traitement thermique à 50°C, tandis que la référence  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  se forme déjà à partir de 5 secondes de traitement à la même température. Lorsque ce mix 3D/2D est substitué avec 10% molaire d'indium, le début du changement de couleur du film liquide s'observe aux

alentours de 40 secondes et il est difficile d'obtenir une conversion complète du film à cette température car même après 90 secondes de traitement, le film n'apparaît pas encore complètement opaque. Cette observation montre que du solvant est probablement encore présent dans le film, qui n'est donc pas complètement converti en pérovskite.

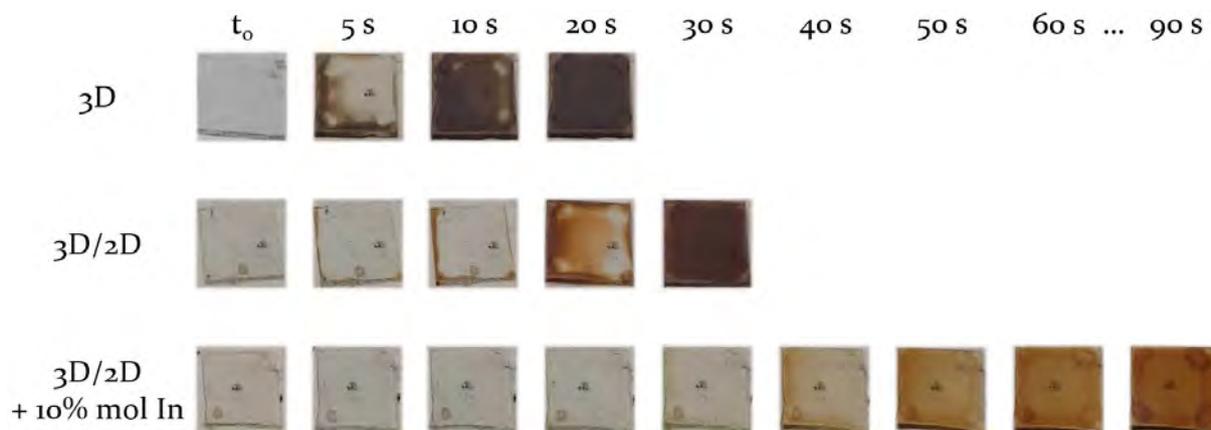


Figure 15 Photographies chronologiques de films minces de phases 3D  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , 3D/2D et 3D/2D + 10% In traités à  $50^\circ\text{C}$ .

Sur les images MEB de la Figure 16, il semble que les grains discernables à cette résolution soient réduits en taille pour le mix 3D/2D par rapport à la phase 3D seule. Le composite créé par l'ajout de phase « 2D » favorise donc la formation de petits grains qui permettent de stabiliser la phase noire, comme cela a déjà été observé dans des travaux précédents [18]. L'augmentation de la taille de grains est liée à l'amélioration des performances photovoltaïques et à la réduction de la migration ionique, comme mis en lumière dans un nombre important d'articles de la littérature [19]–[21]. Les joints de grains agiraient en tant que sites de recombinaisons non-radiatifs, limitant ainsi la tension des cellules lorsqu'ils sont plus nombreux, c'est-à-dire lorsque la taille des grains diminue. Cependant, l'étude de Park et coll. par des calculs de DFT a montré que des relaxations structurales aux joints de grains entraînent une amélioration de la stabilité de la phase noire de  $\text{CsPbI}_3$ , générant par la même des niveaux pièges profonds qui provoquent une recombinaison des porteurs plus rapide. Park et coll. ont également montré que ces joints de grains peuvent être passivés par l'ajout d'éléments halogénés ou par dopage cationique. Cette passivation permet de supprimer partiellement les niveaux pièges qui se forment aux joints de grains et peut être réalisée en introduisant du brome sur le site de l'iode, ce qui entraîne la formation de niveaux pièges peu profonds [22]. Un dopage intrinsèque peut également être réalisé en faisant croître les films en conditions sous-stœchiométriques d'iode. Cette condition permet d'augmenter l'énergie de formation et ainsi d'empêcher la formation d'iode interstitiel dans les grains et de réduire la concentration de défauts aux joints de grains.

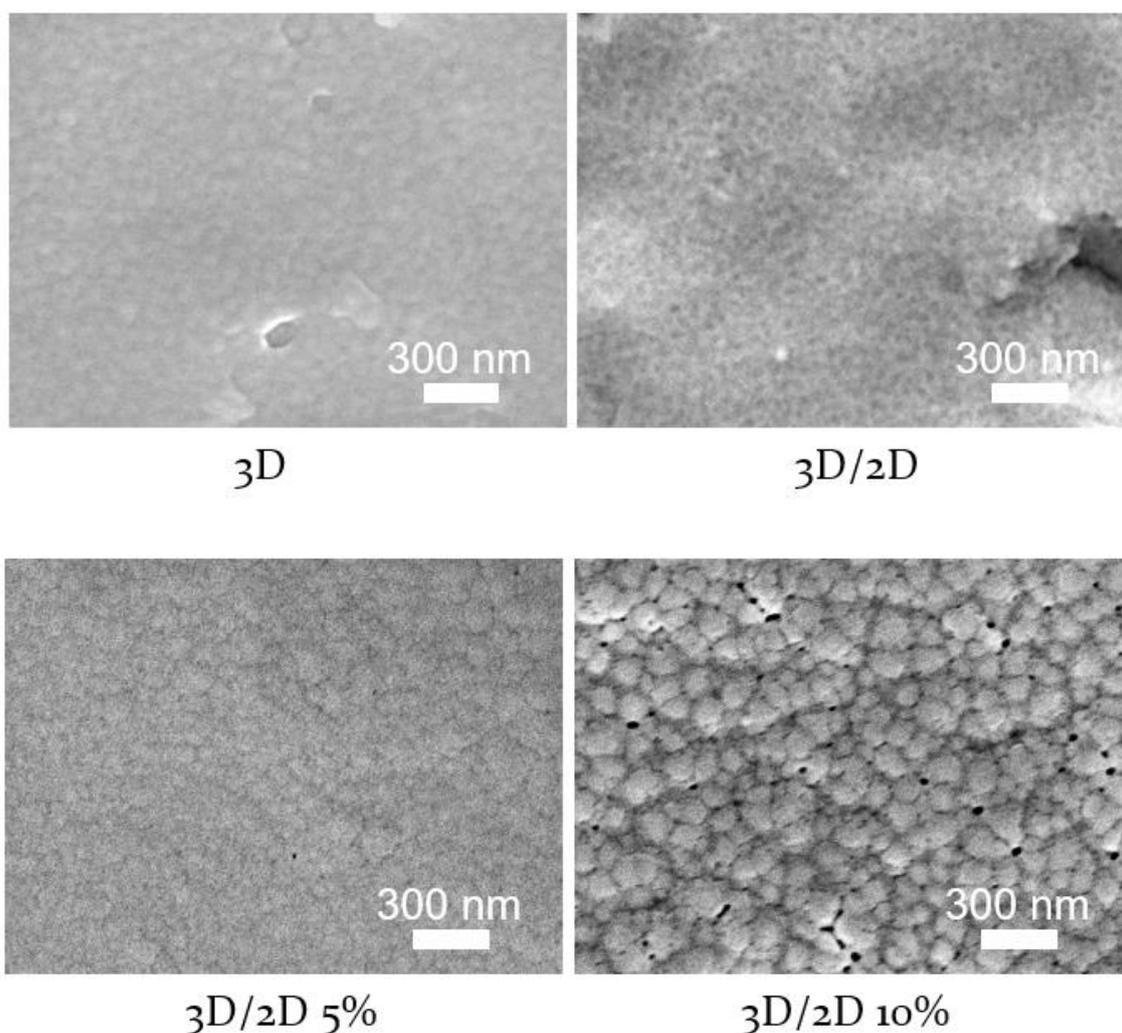


Figure 16 Images MEB des dépôts de pérovskite sur FTO/SnO<sub>2</sub> après traitements thermiques optimisés en trois étapes.

Les composites avec 5% puis 10% d'indium montrent une augmentation progressive de la taille des grains. Ces grains sont interconnectés et forment un dépôt compact, bien que la présence de trous d'épingles soit observée pour l'échantillon substitué à 10% en indium. En réduisant la vitesse de cristallisation par son interaction avec le solvant, l'indium permet ainsi de modifier la cinétique de cristallisation et la microstructure finale du film. Le ralentissement de l'étape de formation de la pérovskite permet à la phase « 2D » de s'introduire plus facilement aux joints de grains formés par la phase 3D, créant ainsi de plus grands domaines cristallins.

Lors de la préparation des solutions de pérovskite à 1,4 M dans le DMSO, les solutions contenant de l'indium apparaissent limpides tandis que les composés à base de CsPbI<sub>2</sub>Br seul et le mix 3D/2D nécessitent une filtration pour obtenir le même aspect visuel (voir Figure 17). Cette observation traduit une différence d'interaction entre le solvant et les précurseurs qui peut expliquer le ralentissement de la cristallisation observé lors du traitement thermique.



Figure 17 Photographies avant filtration de solutions de pérovskite 3D, mix 3D/2D et mix 3D/2D + 10% In (de gauche à droite).

La Figure 18 montre notre étude du vieillissement sur une semaine des films fabriqués avec le procédé sous azote et avec un taux d'ajout croissant en indium. Le film mince de phase 3D est passé vers la phase jaune après 24 heures sous air, tandis que le film de mix 3D/2D reste plus longtemps stable. L'ajout de 2,5 et 5% d'indium (et la réduction du taux équivalent en plomb) permet d'accroître la stabilité de la phase noire du mix 3D/2D jusqu'à 4 jours. Le taux optimal d'ajout d'indium déterminé par cette méthode se situe à 10% où l'échantillon conserve la phase noire pendant 5 jours, tandis qu'un ajout à hauteur de 15% réduit à nouveau la stabilité de la phase noire. Le précurseur d'indium ( $\text{InBr}_3$ ) étant initialement hygroscopique, il est donc possible qu'au-delà d'un certain taux et que si l'indium n'est plus intégré dans la structure, celui-ci favorise alors la déstabilisation de la phase noire par absorption de l'humidité. Il est intéressant d'observer que pour le mix 3D/2D et un taux d'indium de 2,5%, le dépôt possède une surcouche floue à la surface du substrat. Pour des taux de 5% et plus, l'aspect du dépôt est de couleur mate et cette surcouche floue n'est pas du tout observable. Dans notre étude, une pointe de section circulaire de 5 mm permet de souffler à une distance de 5 mm sur un substrat carré de 1 cm de côté. Le séchage s'effectue donc de manière homogène suite à l'évasement du flux qui vient souffler sur le substrat, même si les coins du substrat sont souvent sujets à des effets de bords provenant d'une découpe peu nette des substrats. Pour pallier à ce problème, il est possible de réduire la distance entre la source d'azote et le substrat. Cependant, ce test a déjà été discuté et la Figure 11 a montré l'apparition de domaines inhomogènes observables sur les images MEB. De plus, l'échantillon référence 3D ne montre pas l'apparition de cette surcouche floue. Ce phénomène pourrait être lié à l'intégration de la phase « 2D ». Il est visiblement minimisé par l'ajout d'indium à la place du plomb pour des valeurs supérieures ou égales à 5%, pour lesquelles le dépôt s'effectue préférentiellement sous formes de grains de plus grandes tailles.

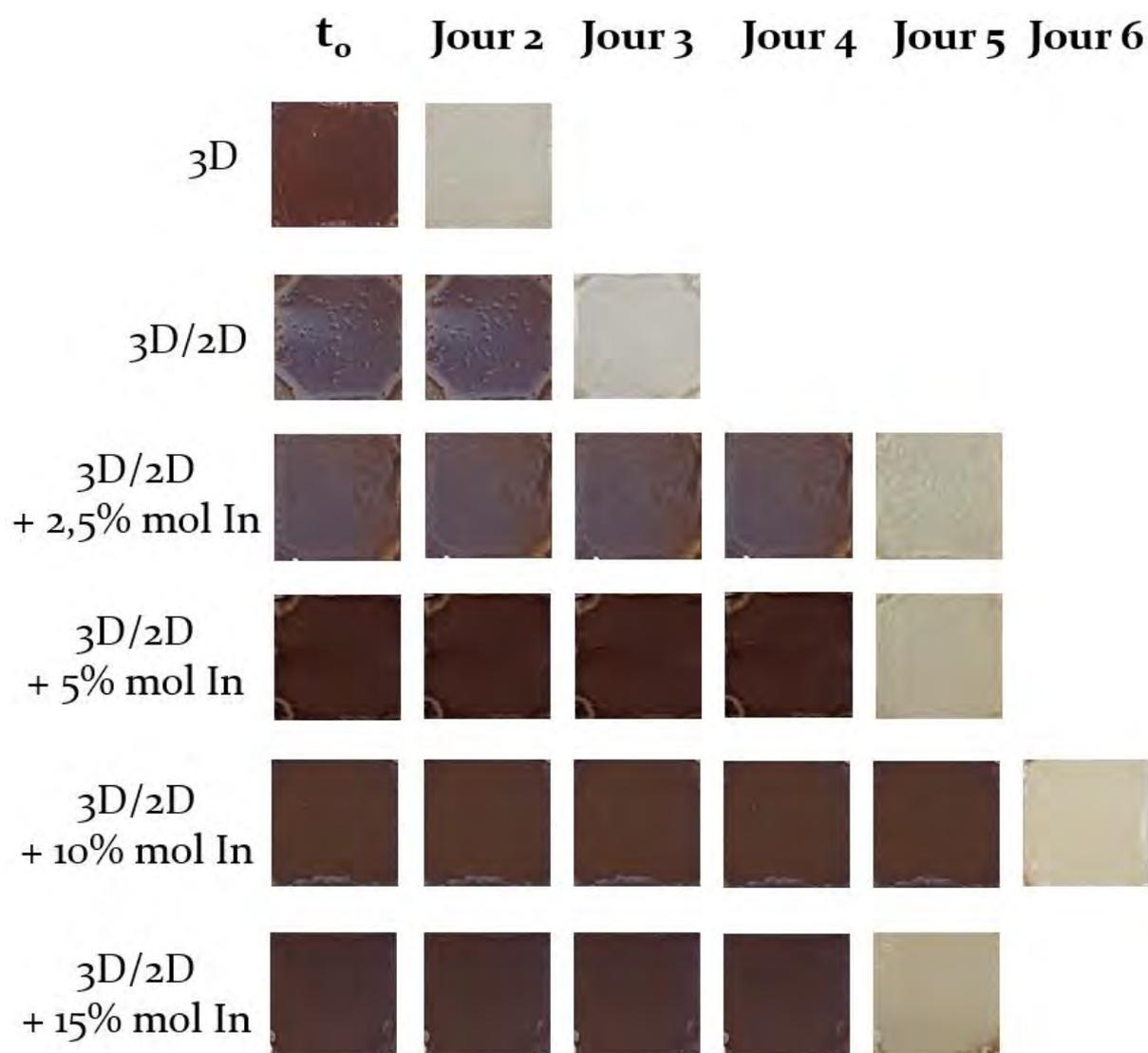


Figure 18 Photographies de films de pérovskites déposés sur FTO/SnO<sub>2</sub> (1 x 1 cm<sup>2</sup>) et conservés dans un pilulier.

L'influence de la substitution potentielle du plomb par l'indium a été caractérisée par diffraction des rayons X sur la Figure 19. Lors de l'ajout de la phase « 2D », un pic de diffraction supplémentaire apparaît à 31,0° en  $2\theta$  caractéristique du plan (200) de la phase Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Ce pic est toutefois habituellement observé à 31,9° sur films minces de phase « 2D » seule (voir chapitre 3). Ce décalage en  $2\theta$  traduit une différence de distance interréticulaire passant de 2,92 Å (à 31,9° en  $2\theta$ ) à 2,99 Å (à 31,0° en  $2\theta$ ). L'apparition de ce pic a également été observée dans le récent travail de Wang et coll. pour une hétérojonction CsPbI<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> obtenue en déposant une couche de CsCl sus-jacente à CsPbI<sub>3</sub> et où le pic de diffraction correspondant au plan (200) de la phase « 2D » présente une intensité maximum à 31,7° en  $2\theta$  [23].

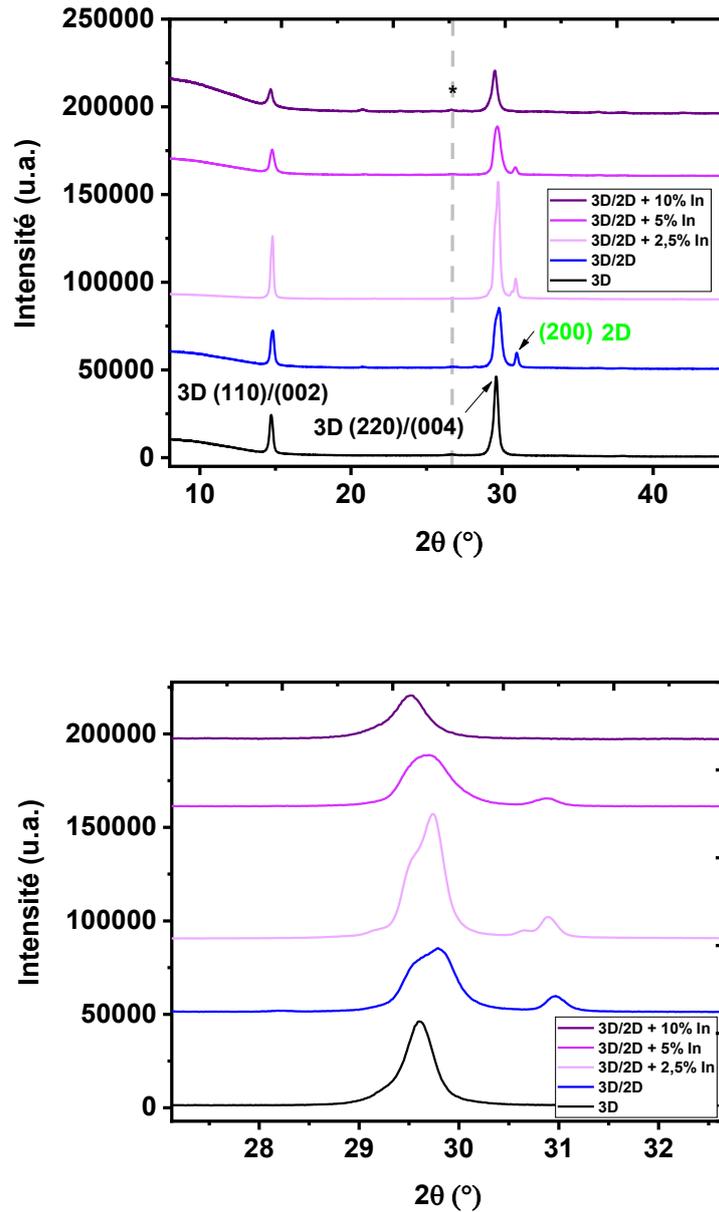


Figure 19 Diffractogrammes aux rayons X des dépôts de pérovskites sur substrats de FTO/SnO<sub>2</sub> après traitements thermiques optimisés en trois étapes (\* = FTO).

Dans notre étude, la présence de texture explique l'apparition de ce pic unique pour la phase « 2D » et indique donc non-seulement une orientation de cette phase, mais également que les plans (200) sont en conditions de diffraction et donc parallèles au substrat (voir Figure 20). Cette observation impliquerait donc que les plans (001) de la phase « 2D » soient orientés perpendiculairement au substrat, comme l'indiquent Li et coll. dans leurs travaux, sans toutefois démontrer la présence de ce pic de diffraction [24]. La distance Pb-Pb est égale au double de  $d_{200}$  dans la phase « 2D », soit 5,98 Å, valeur qui est très proche de la distance Pb-Pb de la phase CsPbI<sub>2</sub>Br estimée entre 5,96 Å pour la distance Pb-Br-Pb et 6,40 Å pour la distance Pb-I-Pb

d'après Chen et coll., avec des décalages de réseau (*lattice mismatch*) de 0,3 et 7% respectivement par rapport à la phase « 2D » [25].

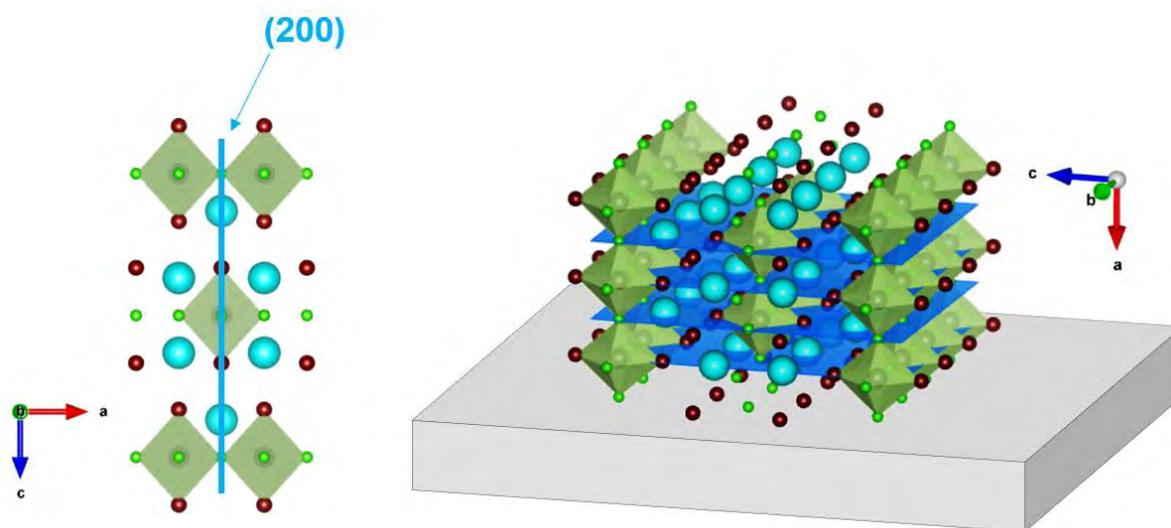


Figure 20 Structure cristalline de la phase "2D" avec le plan (200) (à gauche) et orientation probable de la structure par rapport au substrat dans le mix 3D/2D.

Ce même pic se décale légèrement vers les bas angles lors de l'introduction d'indium (pourtant plus petit sous sa forme trivalente que le plomb) et disparaît complètement à partir de 10% d'ajout d'indium. Le pic situé à  $29,5^\circ$  en  $2\theta$  correspondant à la phase noire de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  montre un épaulement sur la droite lors de l'introduction de la phase « 2D » qui disparaît progressivement lorsque le taux d'indium augmente (voir Figure 19). Des affinements par la méthode de Le Bail ont été réalisés sur ces mêmes diffractogrammes et ont permis d'obtenir les valeurs des paramètres de maille répertoriés pour chaque composition sur la Figure 21. La présence de la phase « 2D » génère une contraction de la maille élémentaire de la phase 3D car les paramètres  $a$  et  $b$  diminuent, en lien avec les observations du Chapitre 4. A mesure que le taux d'indium augmente, les paramètres  $a$  et  $b$  tendent à se rapprocher pour finalement être égaux pour 5% molaire d'indium. L'introduction d'indium permettrait donc de réduire la distorsion de la maille orthorhombique de la phase 3D, pour la faire tendre vers une phase quadratique. La phase bêta de  $\text{CsPbI}_3$  a déjà été stabilisée par ajout d'iodure de choline ( $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{INO}$ ) et a permis au final d'obtenir un rendement de 18% sans ajout de méthylammonium ou formamidinium [26].

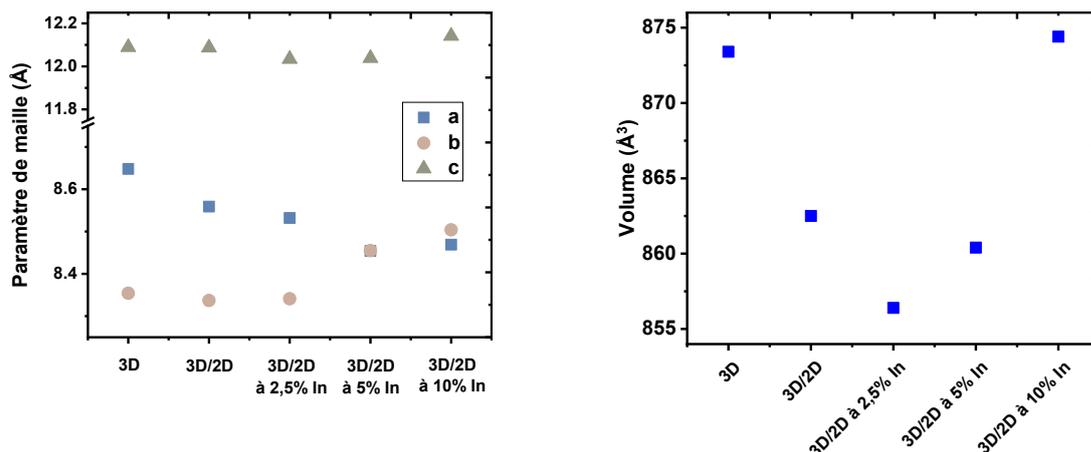


Figure 21 Paramètres de maille pour des films de pérovskite déposés sur substrats de FTO/SnO<sub>2</sub>. Affinements réalisés par « pattern matching » en utilisant la phase gamma noire.

Les variations de l'absorption lumineuse déterminées par spectroscopie UV-Visible en transmittance sur les films minces sont présentées sur la Figure 22.

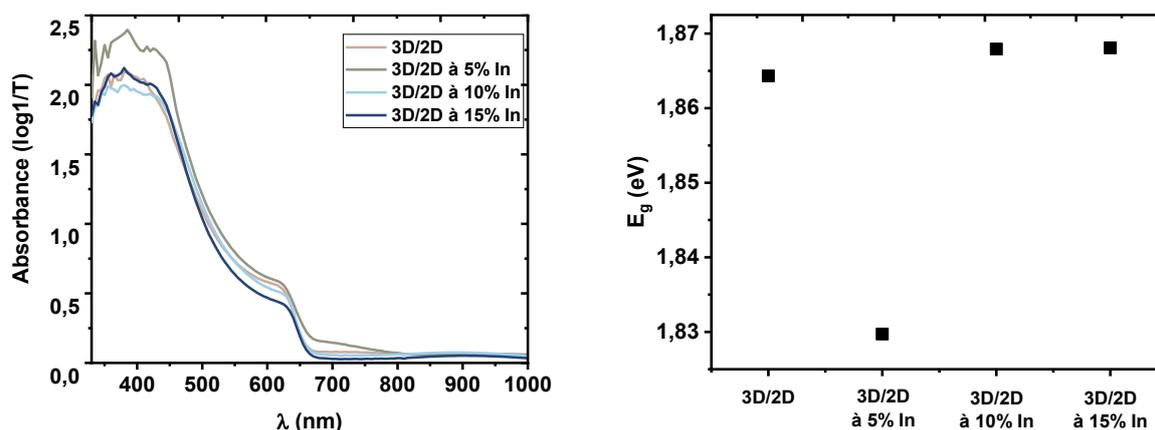


Figure 22 Spectres d'absorption UV-Visible des dépôts de pérovskite 3D/2D avec indium sur FTO/SnO<sub>2</sub> (à gauche) et énergie de gap optique déduites à partir des tracés de Tauc (droite).

Contrairement aux résultats présentés par Liang et coll. où la substitution du plomb par l'indium à hauteur de 15% dans CsPb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>IBr<sub>2</sub> permettait de diminuer le gap optique de 1,9 eV à 1,7 eV, la modification n'est pas aussi significative dans notre cas [14]. La légère inflexion du spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon contenant 5% d'indium montre une diminution peu significative du gap optique de 1,86 à 1,83 eV, tandis que les échantillons contenant 10 et 15% d'indium montrent un gap optique sensiblement identique à la référence 3D/2D.

### 3) Fabrication de dispositifs photovoltaïques

#### a) Architectures multicouches des dispositifs

L'architecture utilisée pour les dispositifs réalisés dans ces travaux est basée sur l'empilement de couches permettant d'assurer un transfert de charges optimal (voir schéma sur la Figure 23).

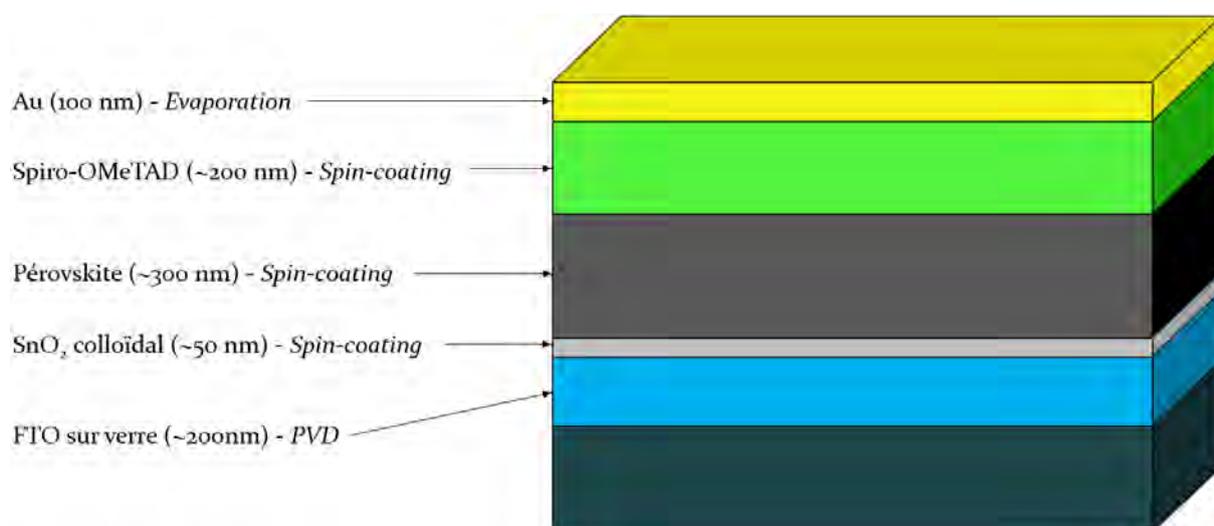


Figure 23 Schéma des différentes couches assemblées par dépôts successifs pour un dispositif photovoltaïque à base de pérovskite.

Ces travaux ont été réalisés dans l'équipe de J. Bouclé au laboratoire XLIM de Limoges, initialement pour des compositions multi-cations de type  $(\text{FA,Cs})\text{Pb}(\text{I,Br})_3$  [27]. Les cellules sont fabriquées à partir d'un substrat commercial de verre recouvert d'une couche de FTO d'environ 150 nm (verre transparent semi-conducteur), sur lequel sont déposées successivement par *spin-coating* les couches de nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  (transporteur d'électrons), la couche active de pérovskite et le Spiro-OMeTAD (transporteur de trous). La cellule est finalement complétée par un dépôt d'or par évaporation thermique afin de former la 2<sup>e</sup> électrode de collection. Ce type d'architecture est très répandu dans la littérature, où le Spiro-OMeTAD est le matériau transporteur de trous (type p) permettant d'obtenir de très bons rendements de conversion photovoltaïque, aussi bien avec des phases inorganiques que hybrides [28], [29]. D'autres matériaux inorganiques peuvent être utilisés comme transporteurs de trous tels que le carbone ou l'iodure de cuivre (I) [13], [17]. Pour le matériau transporteur d'électrons, le  $\text{SnO}_2$  est préféré au  $\text{TiO}_2$  dans notre étude, pour deux raisons. La préparation du  $\text{TiO}_2$  nécessite généralement 2 étapes pour obtenir une couche mésoporeuse par-dessus une couche compacte avec notamment un traitement thermique à plus de 500°C. Au contraire, le  $\text{SnO}_2$  colloïdal est déposé en une seule étape et traité à 150°C durant 30 minutes. De plus, le dioxyde d'étain présente une meilleure

conductivité électrique, une meilleure transmittance et une bande de conduction plus profonde qui permettent un meilleur alignement des niveaux électroniques à l'interface  $\text{SnO}_2$ /pérovskite [30], [31].

### b) Optimisation de la couche de la phase pérovskite dans les conditions de XLIM

Dans un premier temps, nous avons utilisé les conditions types de dépôts de XLIM pour chaque couche, avec le dépôt de la couche de pérovskite en boîte à gants. Les couches de  $\text{SnO}_2$  et de Spiro-OMeTAD, respectivement déposées avant et après la couche de pérovskite, sont réalisées sous air. Le dépôt de l'électrode d'or est réalisé sous vide poussé à  $10^{-6}$  mbar. Les dépôts de pérovskite sur FTO/ $\text{SnO}_2$  en boîte à gants présentent un aspect visuel différent de ceux obtenus sous flux d'azote, comme le montre la photo de gauche sur la Figure 24 à comparer à celle de la Figure 25. Une couleur noire est observée avec des inhomogénéités et un effet de front de solvant, caractérisés par des zones plus claires par endroit. Après dépôt de la couche de Spiro-OMeTAD et de l'électrode d'or (photo de droite sur la Figure 24), la couleur caractéristique de la phase jaune est observée alors que la phase noire semble avoir totalement disparu. Il apparaît donc que la qualité du film ne soit pas suffisante dans ce mode de préparation et que le dépôt du matériau transporteur de trous déstabilise la phase noire de la pérovskite, même lorsque le dépôt est réalisé en boîte à gants (sous atmosphère d'azote avec  $[\text{H}_2\text{O}]$  et  $[\text{O}_2]$  inférieures à 1 ppm). Cette observation confirme d'autant plus l'importance de l'optimisation réalisée précédemment à l'aide du procédé sous flux d'azote.

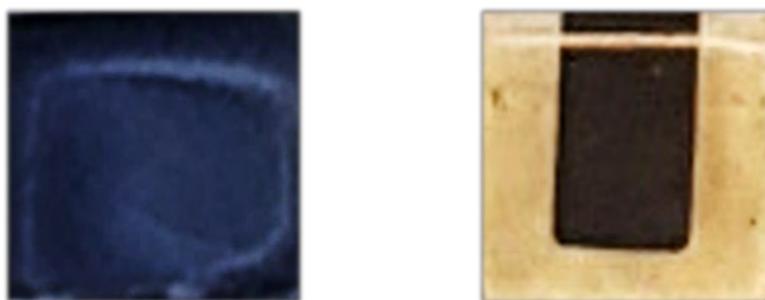


Figure 24 Photographies des films de pérovskite ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) déposés en boîte à gants avant (à gauche) et après (à droite) le dépôt de Spiro-OMeTAD et de l'électrode d'or.

Par la suite, tous les dépôts ont été réalisés dans des conditions simplifiées de mise en œuvre sous flux d'azote et sous sorbonne au laboratoire XLIM, en transposant notre procédé optimisé au CIRIMAT. Les photographies des films minces de pérovskite obtenus dans ces conditions, avant et après dépôt des couches de Spiro/Au, sont visibles sur la Figure 25. L'aspect marron foncé caractéristique de la pérovskite  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  est observé, avec toutefois une diminution de la

surface recouverte par la couche de pérovskite (pointillés bleus) du côté de l'électrode d'or, correspondant à un changement de phase vers la phase jaune.

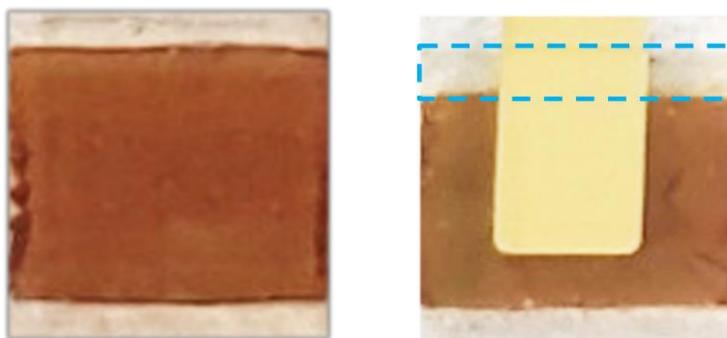


Figure 25 Photographies des films de pérovskite déposés sous flux d'azote en conditions ambiantes avant et après dépôt de Spiro et de l'électrode d'or.

A cet endroit, la première couche de FTO avait été attaquée à l'acide et avec une poudre de zinc afin de pouvoir réaliser les contacts électriques en évitant les courts-circuits. Il apparaît ainsi que sur la faible largeur (1 à 2 mm) où la pérovskite est déposée sur le verre, celle-ci soit peu stable et devienne jaune rapidement. Cette caractéristique traduit la faible stabilité de la couche de pérovskite lorsque celle-ci n'est pas contrainte par le substrat de FTO/SnO<sub>2</sub>. La Figure 26 présente les images obtenues au MEB pour les dépôts de CsPbI<sub>2</sub>Br réalisées en boîte à gants et sous flux d'azote (droite).

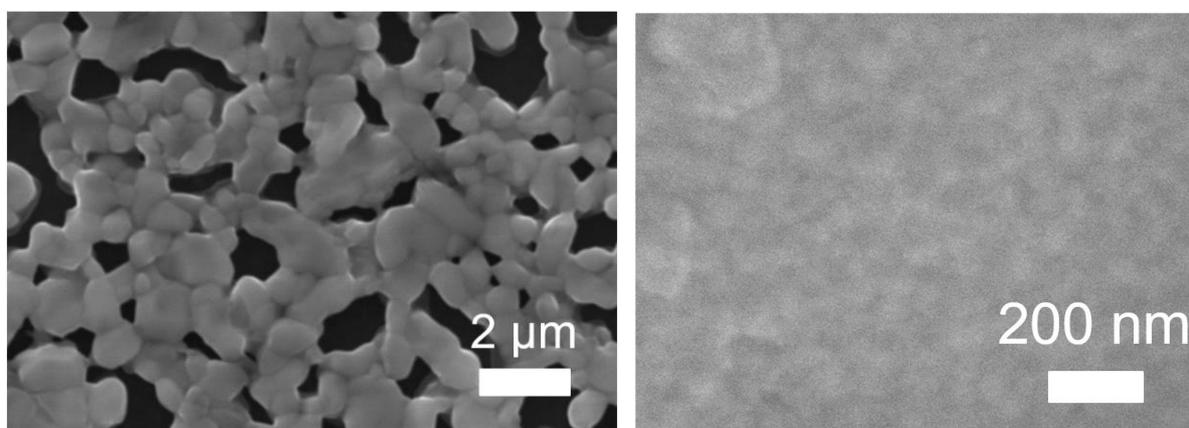


Figure 26 Images MEB d'un film de CsPbI<sub>2</sub>Br préparé et traité thermiquement en boîte à gants (à gauche) et sous flux d'azote à l'air ambiant (à droite).

Le dépôt réalisé en boîte à gants présente beaucoup d'inhomogénéités, de trous et des grains de tailles proches du micron. Au contraire, le film déposé sous flux d'azote présente une plus faible taille de grains, globalement inférieure à 100 nm et un aspect homogène. Cette différence de microstructure permet de justifier la déstabilisation de la phase noire observée lors du dépôt de la couche de Spiro-OMeTAD sur les films traités en boîte à gants. Ainsi, bien que la littérature

préconise généralement des dépôts et traitements thermiques dans ces conditions spécifiques, pour notre étude, une préparation du film de la phase pérovskite sous conditions ambiantes et avec flux d'azote permet visiblement d'obtenir des films de meilleure qualité [32]–[34]. La différence de morphologie peut s'expliquer par le fait que nos expériences soient réalisées en utilisant exclusivement le DMSO comme solvant et sans étape d'introduction d'anti-solvant. Dans la littérature et à XLIM, le solvant privilégié est généralement le DMF, plus facile à évaporer que le DMSO et qui permet de solubiliser les pérovskites hybrides multi-cations à des concentrations nettement supérieures à 1 M. Une faible proportion de DMSO est alors généralement ajoutée au DMF (DMF/DMSO 8/1 pour XLIM) pour optimiser la concentration de la pérovskite dissoute ainsi que l'homogénéité du dépôt [35]. Comme le DMSO possède une température d'ébullition proche de 190°C, il est plus difficile à évaporer lors du traitement thermique du film déposé par *spin-coating* et un effet de retrait du solvant peut entraîner la morphologie inhomogène observée sur la photo de gauche de la Figure 26. Pour travailler à des concentrations supérieures à 1 M avec les phases inorganiques (1,4 M dans notre étude), l'utilisation de DMSO est obligatoire. De plus, rappelons que le DMSO n'est pas référencé CMR, contrairement au DMF.

Le procédé de fabrication sous azote est dans ce cas préférable à la préparation en boîte à gants. Pour la phase CsPbI<sub>2</sub>Br, cette technique a permis l'obtention d'un dispositif « champion » (avec des maxima de  $J/V/FF/\eta$ ) dont la caractéristique  $J(V)$  correspondante est présentée sur la Figure 27.

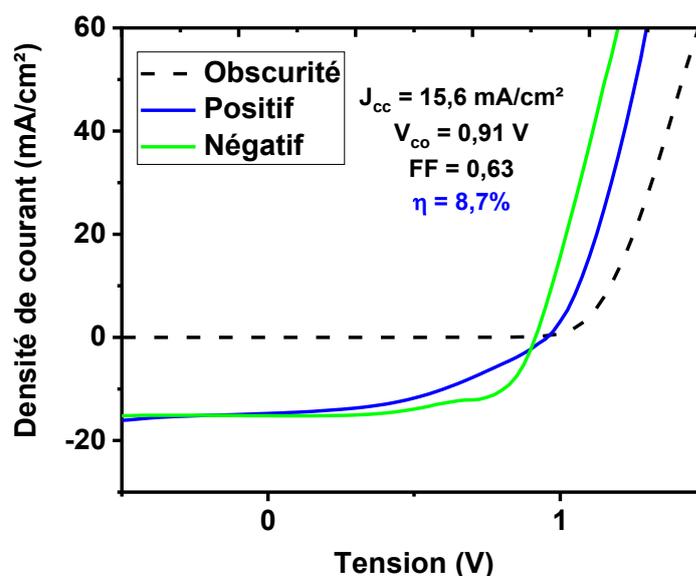


Figure 27 Courbe  $J(V)$  du dispositif « champion » mesuré pour la phase active de pérovskite CsPbI<sub>2</sub>Br.

Sur cette figure, l'analyse réalisée dans l'obscurité est présentée en pointillés noirs, et sous illumination vers les tensions positives en bleu et les tensions négatives en vert. Une densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) de 15,56 mA/cm<sup>2</sup>, une tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) de 0,91 V et un facteur de forme (FF) de 0,63 sont ainsi mesurés pour un rendement de conversion photovoltaïque maximal de 8,7%. Un léger phénomène d'hystérésis est observable, qui se traduit par un décalage entre les mesures  $J(V)$  réalisées en balayant vers les hautes puis vers les basses tensions. Ce phénomène peut s'expliquer par une migration ionique dans le matériau qui mène à une surestimation des paramètres de la cellule solaire pour le scan effectué en mode « reverse » vers les tensions négatives.

### c) Cellules solaires à base de mix 3D/2D CsPbI<sub>2</sub>Br/Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> en présence d'indium

A partir des dépôts obtenus sous flux d'azote à XLIM, des dispositifs photovoltaïques complets ont pu être réalisés. La composition chimique de la couche active a été modulée pour tester l'effet de l'ajout de phase « 2D » et d'indium sur les performances des dispositifs.

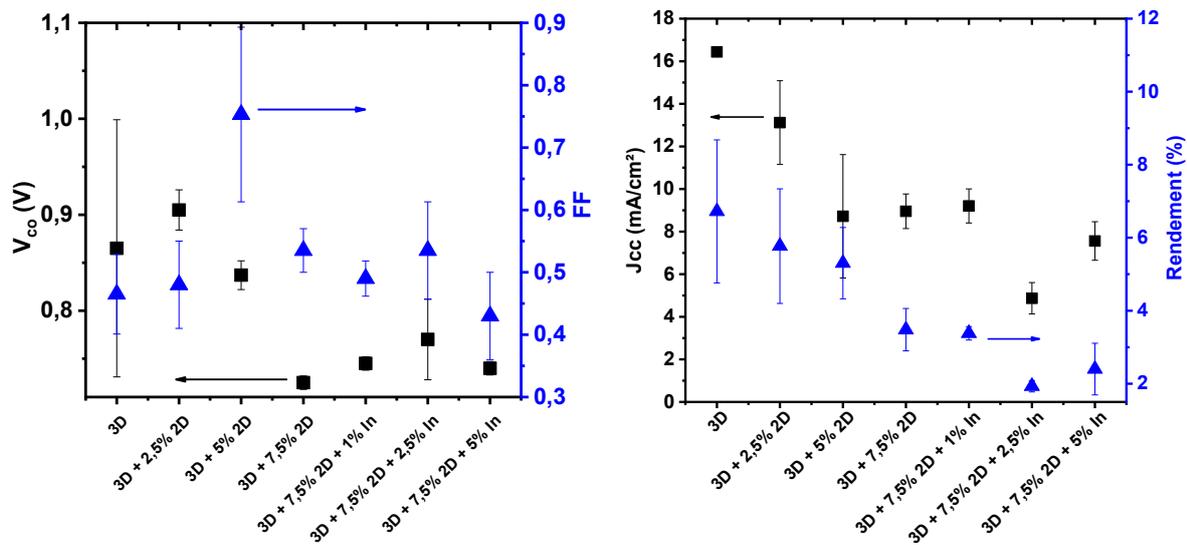


Figure 28 Tensions de circuit ouvert, facteurs de forme densité de courants de court-circuit, et rendements de conversion photovoltaïque obtenus pour différentes compositions de la couche active de CsPbI<sub>2</sub>Br avec ajout de phase « 2D » et ajout d'indium. Pourcentages molaires indiqués par rapport à la phase 3D.

L'ajout progressif de 2,5%, 5% puis 7,5% molaire de phase « 2D » entraîne une diminution de la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) qui correspond au courant maximal collecté pour une tension nulle sur la cellule. Cette diminution du courant collecté s'accompagne donc logiquement par une diminution du rendement de conversion photovoltaïque. Lorsque l'indium est ajouté au mix 3D + 7,5% 2D, il n'y a pas d'augmentation du courant collecté ni du rendement de conversion. Il semble donc que l'ajout de phase « 2D », qui stabilise pourtant la phase noire,

ait plutôt un effet négatif sur les performances de la cellule. Des images MEB réalisées en tranche sur les cellules de phase 3D seule et mix 3D/2D sont présentées sur la Figure 29.

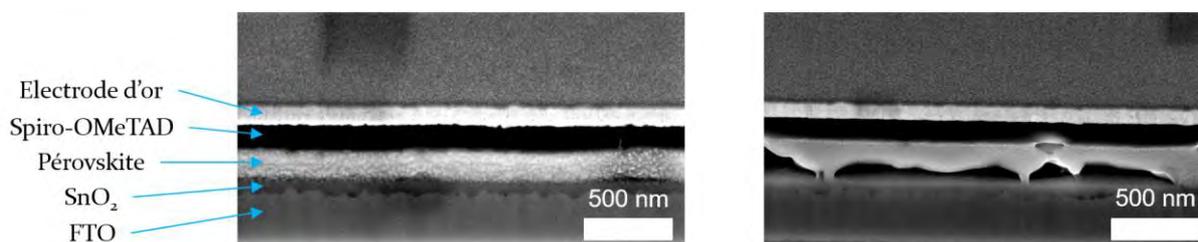


Figure 29 Vues en tranche de cellules solaires à base de phase 3D  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  seule (à gauche) et 3D + 7,5% 2D (à droite) réalisées 3 semaines après préparation.

Ces analyses ont été réalisées plusieurs semaines après la fabrication des cellules et présentent donc une phase jaune majoritaire. Tandis que pour la phase 3D seule, des couches planaires sans discontinuités sont observées, la couche à base de mix 3D/2D montre un contact fortement amoindri avec la couche de  $\text{SnO}_2$  sous-jacente. Il est probable que cette morphologie soit apparue après transition vers la phase jaune, puisque le haut de la couche de pérovskite forme un bon contact avec la couche de Spiro-OMeTAD (couche sombre sur l'image). Les contraintes imposées par l'ajout de la phase « 2D » ont probablement entraîné un décollement de la couche de pérovskite lors de la transition de phase vers la phase delta jaune. Ce phénomène peut aussi expliquer pourquoi le courant collecté dans le cas du mix 3D/2D est plus faible que pour la phase 3D seule. Il semble donc que des optimisations doivent être réalisées afin de parfaire le contact entre la couche de pérovskite et la couche transporteuse d'électrons. Dans les travaux de Li et coll., les films de  $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2/\text{CsPbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$  sont déposés sur une couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeuse, elle-même déposée sur une couche de  $\text{TiO}_2$  compact. Il est donc possible que l'architecture utilisée à XLIM pour des cellules à base de pérovskites hybrides multi-cations ne soit pas optimale pour les pérovskites inorganiques, bien que le  $\text{TiO}_2$  possède un coefficient de dilatation thermique proche de celui du  $\text{SnO}_2$  (de l'ordre de  $1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) [36]. L'architecture contenant une couche mésoporeuse permet généralement d'obtenir une percolation du film liquide de la phase pérovskite avant sa cristallisation et de maximiser le contact entre les deux couches. Le transfert des porteurs de charges et la stabilité de tels films sont généralement optimaux.

d) Cellules solaires à base de pérovskite 3D hybride multi-cations  $\text{FA}_{0,85}\text{Cs}_{0,15}\text{PbI}_{0,85}\text{Br}_{0,15}/\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ 

Dans un second temps, nous avons testé l'effet de l'ajout notre phase « 2D » dans une pérovskite hybride étudiée à XLIM et montrant des performances très intéressantes avec des rendements dépassant les 15% dans les conditions standards d'illumination [37]. Ce matériau  $\text{FA}_{0,85}\text{Cs}_{0,15}\text{Pb}(\text{I}_{0,85}\text{Br}_{0,15})_3$  est une pérovskite multi-cations très stable et largement étudiée dans la littérature [28], [38], [39]. Pour cette étude, les dépôts sont réalisés en boîte à gants dans les conditions standards et optimisées par XLIM. Les résultats sont présentés sur la Figure 30.

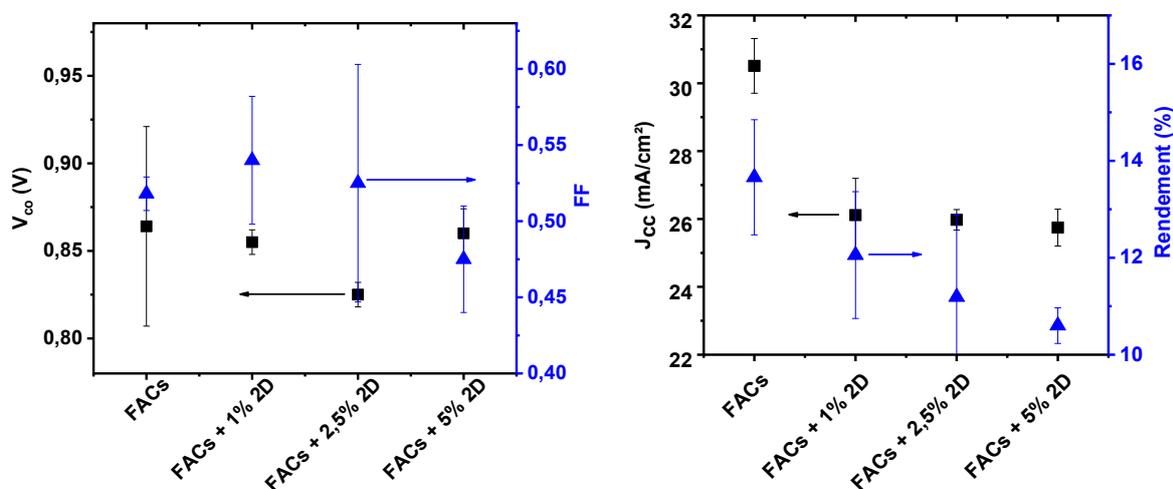


Figure 30 Tensions de circuit ouvert, facteurs de forme, densité de courants de court-circuit, et rendements de conversion photovoltaïque pour les différents mélanges de la couche active de  $\text{FA}_{0,85}\text{Cs}_{0,15}\text{PbI}_{0,85}\text{Br}_{0,15}$  avec la phase « 2D ».

Les courants collectés sont très élevés, de l'ordre de 26 à 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . L'appareillage et la lampe ont été calibrés en utilisant une cellule solaire de référence au silicium avec un rendement de conversion photovoltaïque connu. Il est possible qu'une erreur soit présente sur la valeur absolue. Cependant, cette étude s'intéresse principalement à la tendance observée sur les rendements obtenus avec et sans ajout de phase « 2D » dans la pérovskite hybride. L'erreur est donc reproductible sur tous les échantillons et permet d'observer une tendance dans l'évolution des propriétés photovoltaïques. Comme c'était le cas pour la phase inorganique et contrairement à nos attentes, la présence de phase « 2D » entraîne une réduction du courant collecté d'environ 13% d'après les courbes présentées sur la Figure 30. Cette valeur est dans l'intervalle d'incertitude calculée sur au moins 3 échantillons, quelle que soit la quantité de phase « 2D » ajoutée avec 2,5, 5 et 7,5%. La tension de circuit ouvert diminue légèrement pour un ajout de 1% et 2,5% de phase « 2D », elle est semblable à la référence pour 5% d'ajout de phase « 2D ». Les travaux de Li et coll. ont montré une amélioration de la tension de circuit ouvert de 0,81 V, pour l'échantillon

référence  $\text{CsPbI}_{2,5}\text{Br}_{0,5}$ , à 1,21 V pour un mix 3D + 7,5% 2D. Cette augmentation est attribuée à l'hétérojonction formée entre les deux phases qui diminue les recombinaisons non-radiatives dans le dispositif. Cependant dans notre étude, l'ajout de phase « 2D » entraîne une diminution globale du courant collecté sur la cellule solaire et donc une diminution du rendement de conversion photovoltaïque. Une étude plus approfondie de l'optimisation des paramètres de dépôt des différentes couches et l'utilisation d'une couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  pourraient permettre d'améliorer le contact entre la couche de pérovskite et le matériau transporteur d'électrons et ainsi favoriser l'extraction des porteurs de charges.

#### 4) Etude de la texture des films minces de $\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ en présence d'indium

Les diffractogrammes aux rayons X obtenus pour les films minces de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  déposés sur FTO puis traités thermiquement sous air et sous flux d'azote (voir Figure 10), sont présentés sur la Figure 31.

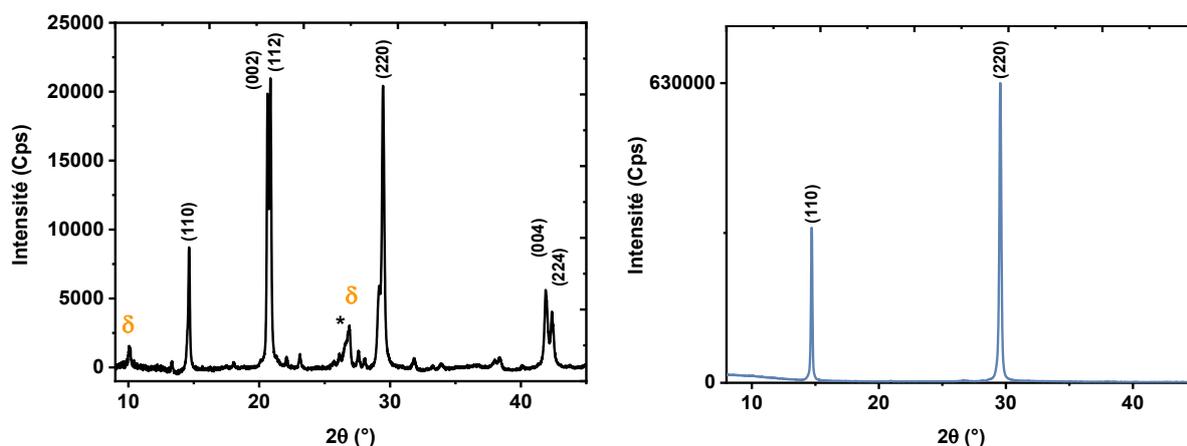


Figure 31 Diffractogrammes aux rayons X de dépôts de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  sur  $\text{FTO}/\text{SnO}_2$  traités sous air (à gauche) et sous flux d'azote (à droite).

Sur le diffractogramme de la phase 3D seule  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  déposée sous air ambiant (sans flux), plusieurs pics de diffraction de familles (hkl) différentes peuvent être observés avec notamment les plans d'indices (hho), (ool), (hhl). De faibles pics de diffraction supplémentaires à  $10,0^\circ$  et  $26,6^\circ$  en  $2\theta$  correspondent à la phase jaune. Au contraire, pour l'échantillon fabriqué sous flux d'azote, seuls les pics de la famille des plans (hho)/(ool) sont identifiables sur le diffractogramme correspondant aux pics (110) et (220) mesurés à  $14,7^\circ$  et  $29,6^\circ$  respectivement. Les pics des familles (002) et (112), généralement observés à  $\sim 20,6^\circ$  et  $42,2^\circ$ , ont disparu du diffractogramme et aucun pic de la phase jaune n'est identifiable. Il apparaît également que l'intensité des pics de

diffraction est au moins 10 fois plus importante pour l'échantillon élaboré sous flux d'azote pour une épaisseur de film équivalente. La disparition de certains pics de diffraction et l'augmentation en intensité d'autres pics sont caractéristiques d'une orientation cristalline préférentielle, aussi appelée texture. L'orientation des plans cristallins par rapport au substrat place seulement certaines familles de plans en conditions de diffraction et permet donc d'observer uniquement les distances interréticulaires des plans positionnés parallèlement au substrat. Le contraire de la texture serait un matériau polycristallin isotrope où tous les plans de diffraction sont observables, en lien avec une distribution aléatoire des cristallites dans l'espace. Rappelons ici que les diffractogrammes présentés sur la Figure 31 sont obtenus en configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  avec un détecteur ponctuel. Afin de confirmer la présence de texture, des analyses ont été réalisées au laboratoire CEMES de Toulouse, sur un diffractomètre de rayons X équipé d'un berceau, d'un détecteur plan et d'une platine XYZ. Les résultats obtenus pour ces mesures sont présentés sur la Figure 32.

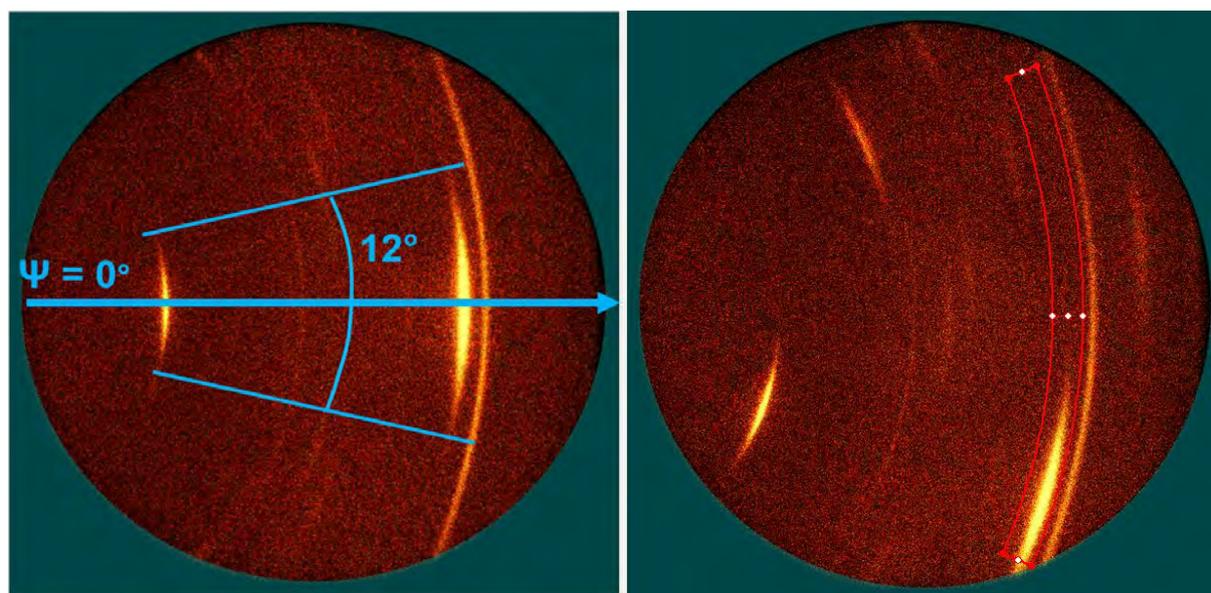


Figure 32 Figures de diffraction d'un dépôt de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  sur ITO pour une valeur de  $\psi$  de  $0^\circ$  (à gauche) et de  $20^\circ$  (à droite). Mesures réalisées à l'ambiante.

Les clichés de diffraction se lisent des petits vers les grands angles  $2\theta$ , de la gauche vers la droite. Si l'on trace la droite horizontale passant par le centre du cercle sur l'image de gauche, on se place dans une condition où  $\psi = 0^\circ$  (en bleu, avec  $\psi$  l'angle entre la verticale et la normale au substrat). Sur ce cliché de diffraction, un anneau continu est observé qui correspond au pic de diffraction principal du substrat d'ITO à  $35,7^\circ$  en  $2\theta$  ( $\lambda_{\text{Co}}$ ). Les pics de diffraction de la pérovskite apparaissent eux sous forme de petits arcs de cercle (ou d'anneaux discontinus). Deux pics principaux de diffraction sont observés pour  $\psi=0^\circ$ , qui sont attribués aux plans (110) et (220). Le dédoublement des pics du système orthorhombique n'est pas discernable, bien que les largeurs

des pics soient significatives. Afin d'observer la famille de plans (200) il est nécessaire de réaliser un scan pour  $\psi=20^\circ$  (à droite sur la Figure 32). Un nouvel arc de diffraction apparaît ainsi en haut à gauche du cliché de diffraction centré sur  $\psi = 45^\circ$ , qui correspond à l'angle formé entre les plans (110) et (200) dans la maille cristalline de la phase gamma de la pérovskite. La gamme angulaire en  $\psi$  de ces arcs de diffraction est de  $12^\circ$ , ce qui signifie que les plans correspondants sont orientés parallèlement dans une gamme de  $12^\circ$  les uns par rapport aux autres, traduisant la forte orientation préférentielle des films minces. Les figures de pôle correspondantes, pour un échantillon de CsPbI<sub>2</sub>Br déposé sur FTO/SnO<sub>2</sub>, sont présentées sur la Figure 33. Dans un premier temps, il apparaît que la texture soit indépendante du substrat utilisé puisqu'elle peut être observée aussi bien sur des dépôts réalisés sur ITO ou FTO/SnO<sub>2</sub>. Des dépôts sur substrats de verre (qui ne seront pas présentés ici) ont également montré les mêmes comportements en diffraction des rayons X.

Les figures de pôles se lisent en coordonnées polaires,  $\psi$  évolue en position radiale ( $r$ ) de manière croissante du centre vers l'extérieur de la figure de pôle entre 0 et  $60^\circ$ , tandis que  $\phi$  évolue avec l'angle autour du cercle ( $\theta$ ) entre 0 et  $360^\circ$ . Ainsi, on peut observer que les pics de diffraction attribués à la famille de plans d'indices (hho) sont observables pour des valeurs de  $\psi$  de  $-6^\circ$  à  $+6^\circ$ , le diamètre du cercle de diffraction du plan (110) étant d'environ  $12^\circ$ , de manière continue pour toutes les valeurs en  $\phi$ . Les pics de diffraction attribués au plan (200) sont eux observables entre  $39$  et  $51^\circ$  en  $\psi$  (autour de  $45^\circ$ ) tandis que les plans (122) sont centrés sur une valeur de  $\psi = 54^\circ$ . Cette orientation a été affinée à l'aide du logiciel Leptos et a permis de reproduire de manière très fidèle une composante de texture de type fibre suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  parallèle au plan du substrat.

La Figure 34 présente les figures de pôle des phases 3D, mix 3D/2D et mix 3D/2D + 5% d'indium pour le pic (220) situé à  $\sim 34,4^\circ$  en  $2\theta$ . Dans tous les cas, la texture de type fibre semble conservée. La fonction de distribution de l'orientation cristalline (ODF, orientation distribution function) est définie par la fraction volumique de cristaux qui possèdent une orientation. Elle est normalisée et cette distribution s'exprime en multiples de la densité uniforme (d.u.m ou MUD en anglais) [40]. Le paramètre MUD (Multiple of Uniform Density) présenté en bas à droite des pôles indique donc l'intensité de la texture observée par diffraction des rayons X et est proportionnel à l'orientation cristalline.

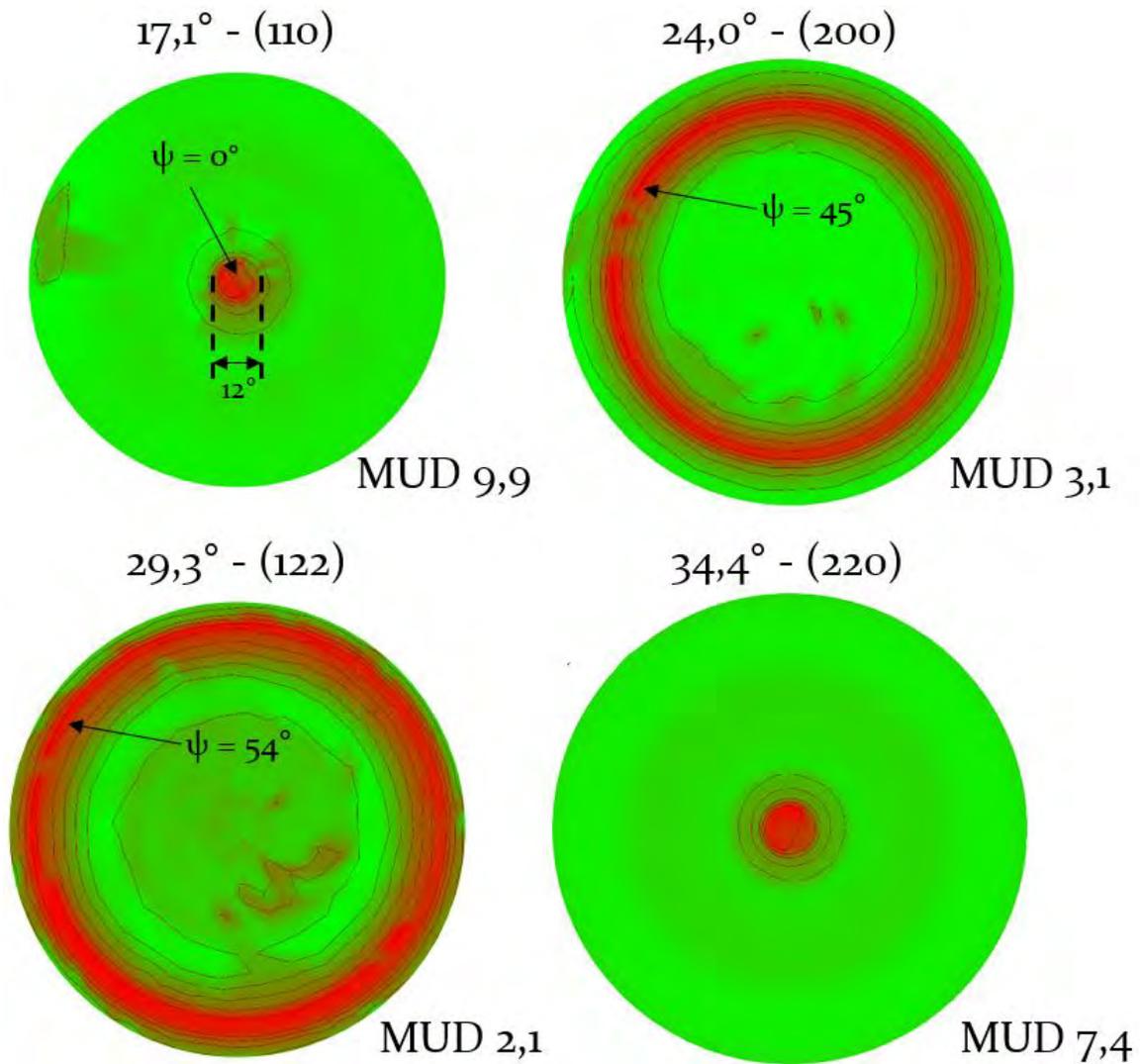


Figure 33 Figures de pôle obtenues pour le dépôt de  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  sur  $\text{FTO}/\text{SnO}_2$ , à partir des figures de diffraction intégrées à l'aide du curseur (en rouge sur la Figure 32).

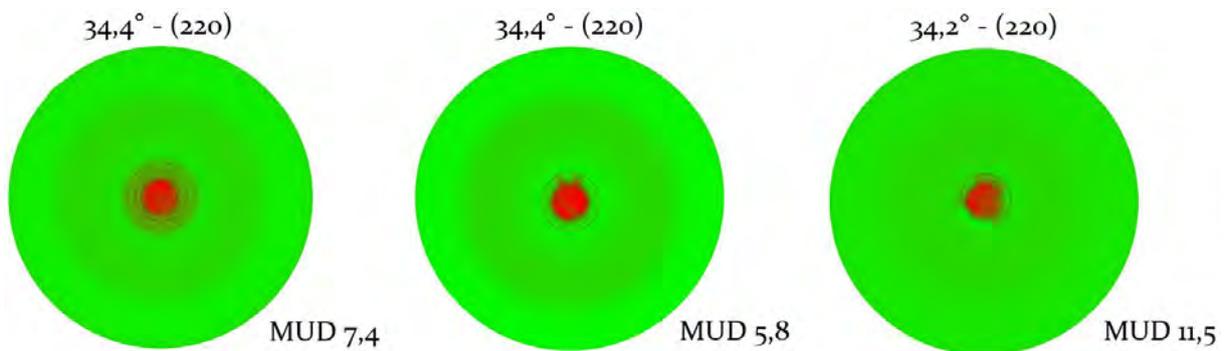


Figure 34 Figures de pôle obtenues sur le pic de diffraction (220) pour les films minces de phase 3D  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , mix  $3\text{D}/2\text{D}$  et mix  $3\text{D}/2\text{D} + 5\% \text{In}$  (de gauche à droite).

La valeur de ce paramètre est proche de 7,4 pour la référence et diminue à 5,8 lorsque la phase « 2D » est ajoutée, ce qui traduit une légère réduction de l'orientation cristalline probablement induite par la formation d'une hétérojonction dans le mix 3D/2D. L'ajout de 5% d'indium, qui permet de modifier la croissance cristalline et la microstructure du film pour obtenir des grains de forme sphérique, engendre l'augmentation de ce facteur à une valeur de 11,5. Cette observation confirme l'apport de l'indium sur l'organisation des films minces au niveau structural et illustre une tendance à l'augmentation de l'orientation cristalline apportée par cet ajout. D'après les observations faites sur les figures de pôles, le modèle de cristallisation suivant est décrit à la Figure 35.

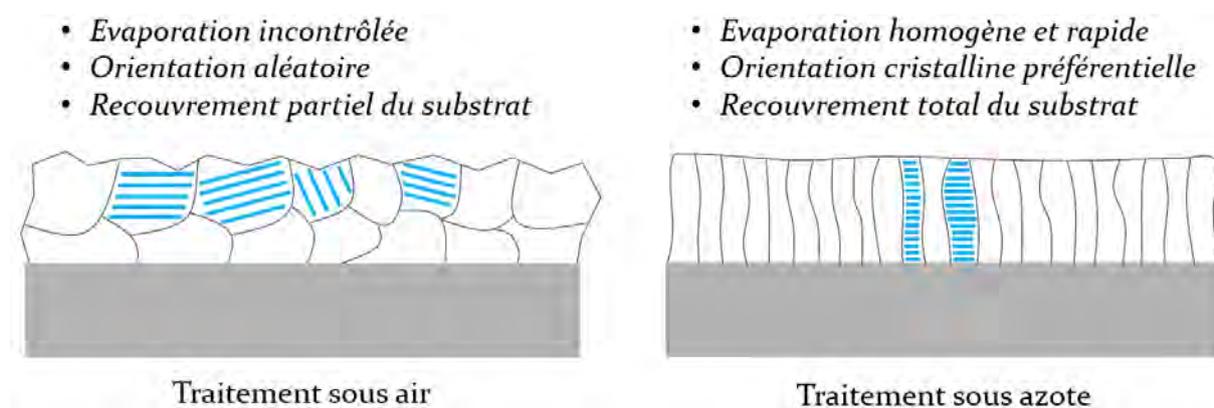


Figure 35 Schémas traduisant l'évolution de la microstructure des films minces à base de pérovskite en fonction des conditions de traitement thermique utilisées.

Lors des traitements thermiques sous air, l'évaporation du solvant s'effectue de manière inhomogène et entraîne la formation de gros grains isolés avec un mauvais contact entre eux. Les plans sont distribués de manière aléatoire dans toutes les directions de l'espace puisque les plans de diffraction de familles différentes peuvent être observés par diffraction des rayons X avec un détecteur ponctuel. Lors de l'utilisation du flux d'azote, la réduction de l'épaisseur de la couche limitante (« *boundary layer* ») permet d'évaporer le solvant de manière homogène. Le film formé par ce procédé présente des grains de faible taille (de l'ordre de 100 nm), cristallisés de manière compacte qui recouvrent tout le substrat. La texture de type fibre indique également que les grains sont tous orientés avec une forte continuité et un alignement des plans de diffraction d'une même famille dans une seule direction de l'espace. Des analyses par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) complémentaires permettraient de vérifier ces phénomènes, bien que celles-ci soient difficiles à réaliser compte tenu de l'instabilité des films sous faisceau électronique intense.

## 5) Etude de microdéformations des films minces de $\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ en présence d'indium

Etant donné la forte orientation préférentielle dans les films minces fabriqués sous flux d'azote, il est très difficile de réaliser des analyses de type Williamson-Hall directement sur les diffractogrammes de rayons X obtenus avec un détecteur ponctuel. Afin de récupérer une information sur les pics de diffraction de toutes les familles de plans observables sur les films minces, des analyses dynamiques ont été réalisées avec une platine XYZ et un berceau permettant de mettre en mouvement l'échantillon durant la mesure (voir détails de la méthode dans le Chapitre 2). Les diffractogrammes ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 36 pour les phases 3D, mix 3D/2D et mix 3D/2D + 5% In.

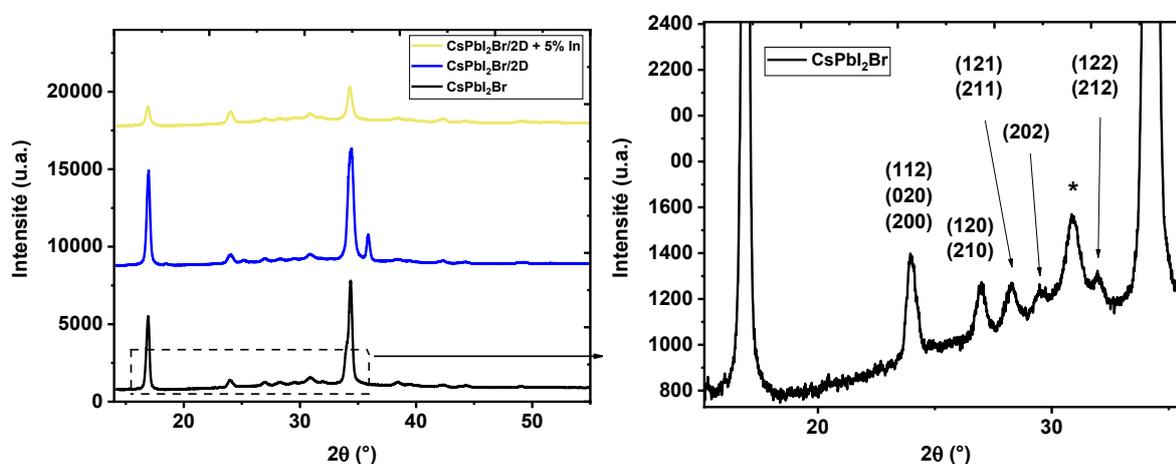


Figure 36 Diffractogrammes aux rayons X ( $\lambda_{\text{Co}}$ ) obtenus pour les films minces de 3D, 3D/2D et 3D/2D substitué à 5% d'indium après mesures dynamiques en  $\psi$  et en  $\phi$  (\* = ITO).

Rappelons que les analyses réalisées au CEMES sont obtenues avec une micro-source de rayons X au cobalt générant une empreinte de 1 mm sur le substrat à angle d'incidence fixe, tandis que les analyses préalables réalisées au CIRIMAT utilisaient une source au cuivre. Ainsi les angles de diffraction mesurés en  $2\theta$  sont décalés vers les grands angles en passant de  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$  à  $\lambda_{\text{Co}} = 1,7889 \text{ \AA}$  pour les raies  $K_{\alpha}$  du cuivre et du cobalt respectivement. L'utilisation d'une source de rayons X au cobalt permet d'obtenir des rayons X moins énergétiques (6,9 keV contre 8 keV pour Cu) qui réduisent le bruit de fond parasite induit par la fluorescence des éléments comme le fer. Cette technique est couramment utilisée pour travailler sur les aciers et les fontes, par exemple. Les mesures dynamiques ont ainsi permis de récupérer une intensité de diffraction sur les pics situés entre les deux principaux observés à  $16,9^\circ$  et  $34,4^\circ$  pour les plans (110)/(002) et (220)/(004) respectivement. Les raies (020)/(112)/(200) à  $24,0^\circ$ , (120)/(210) à  $27,0^\circ$ , (121)/(211) à  $28,3^\circ$ , (202) à

$29,5^\circ$  et  $(122)/(212)$  à  $31,9^\circ$  peuvent donc être observés (voir Figure 36). A partir des pics de diffraction de différentes familles de plans cristallins, un affinement de structure par corrélation de modèles a été réalisé à l'aide du logiciel TOPAZ pour la phase  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  avec le groupe d'espace  $Pnam$  en excluant le pic correspondant au substrat de FTO (voir Figure 37). Les pics correspondent bien à la forme orthorhombique noire de la pérovskite  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , mesurés à l'ambiante après traitement thermique optimisé en 3 étapes. Les paramètres de maille peuvent être affinés à partir de la position des raies de diffraction. Les tailles de cristallites ainsi que les microdéformations peuvent être calculées à partir des largeurs à mi-hauteur des pics (valeurs présentées dans le Tableau 1).

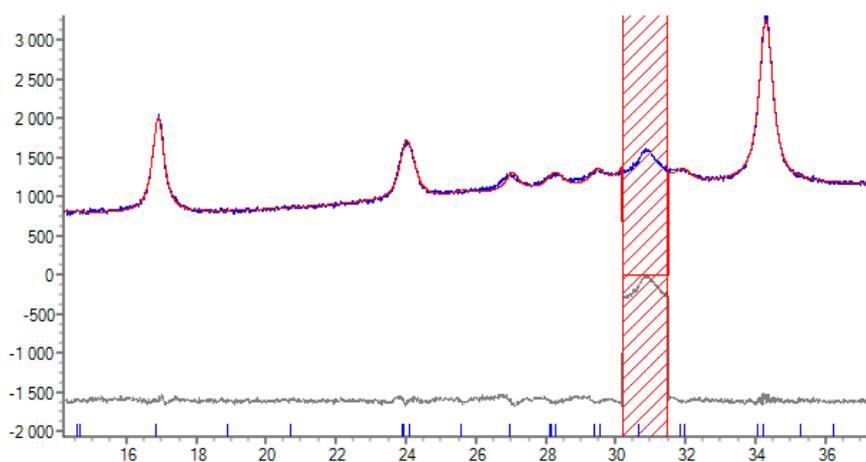


Figure 37 Affinements de diagrammes de DRX réalisés pour  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  par corrélation de modèles à l'aide du logiciel TOPAZ pour la détermination des paramètres de maille et des micro-contraintes. En hachuré, le pic du FTO qui n'est pas pris en compte dans l'affinement.

Echantillon	3D	3D/2D	3D/2D + 5% In
a (Å) ( $\pm 0,001$ )	8,553	8,439	8,563
b (Å) ( $\pm 0,001$ )	8,672	8,642	8,634
c (Å) ( $\pm 0,001$ )	12,302	12,164	12,221
Volume (Å <sup>3</sup> )	910	887	903
Tailles de cristallites (nm)	44 $\pm$ 1	41 $\pm$ 1	24 $\pm$ 1
Micro-déformations ( $\cdot 10^5$ )	9 $\pm$ 4	34 $\pm$ 6	48 $\pm$ 15
Rwp	5,742 %	7,005 %	3,113 %

Tableau 1 Paramètres de maille et micro-contraintes obtenus par la méthode de Williamson-Hall après affinements sur diffractogrammes de rayons X pour les phases 3D  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , 3D/2D et 3D/2D + 5% In.

Lors de l'ajout de la phase « 2D », une contraction de la maille élémentaire est déterminée par la réduction des paramètres de maille ainsi que du volume de maille qui passe de 910 Å<sup>3</sup> pour la

phase 3D seule à  $887 \text{ \AA}^3$  pour le mix 3D/2D. L'ajout de cette phase « 2D » entraîne également une légère diminution de la taille de cristallites ainsi qu'une augmentation du taux de microdéformations dans le film. L'ajout de 5% d'indium, a priori en substitution du plomb permet d'augmenter les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$ , ainsi que le volume de maille à  $903 \text{ \AA}^3$ . L'augmentation du volume de maille lors de l'ajout d'indium, indique qu'à partir de ce taux, celui-ci se positionne probablement en insertion et non pas en substitution sur le site du plomb. Une diminution significative de la taille des cristallites d'environ 40 à 24 nm est observée avec l'ajout d'indium, qui s'accompagne par une augmentation du taux de microdéformations de  $34$  à  $48 \times 10^{-5}$  (chiffre adimensionnel). La Figure 38 présente les évolutions simultanées de la taille des cristallites et des microdéformations pour les échantillons de 3D, 3D/2D et 3D/2D + 5% In.

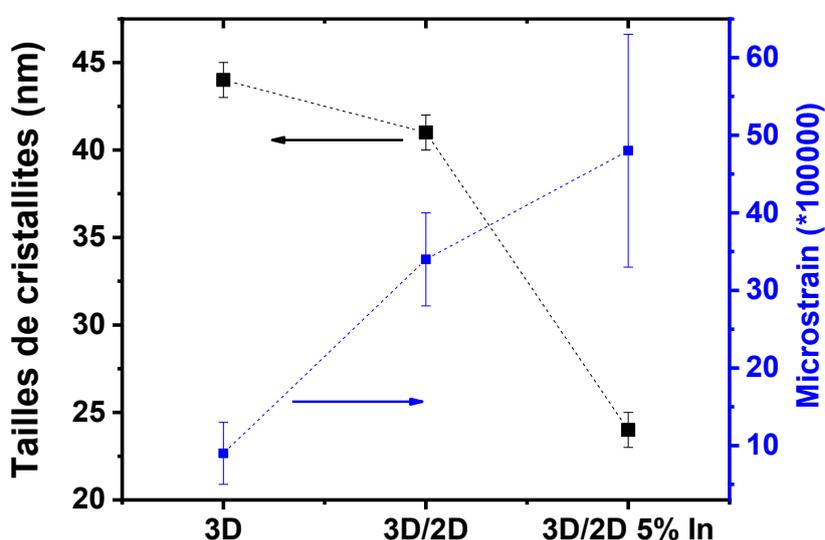


Figure 38 Tailles de cristallites et microdéformations déterminées par la méthode de Williamson-Hall et les affinements sur diffractogrammes de rayons X sur des couches de pérovskite déposées sur FTO/SnO<sub>2</sub>.

De manière similaire aux observations faites dans le chapitre 3 pour la phase « 2D » dopée au bismuth, l'augmentation des micro-déformations est associée à une diminution de la taille des particules. Il est également intéressant de corréliser cette évolution à la diminution en intensité des pics de diffraction de l'échantillon contenant 5% d'indium sur la Figure 36. L'intensité du pic à  $24,0^\circ$  n'est cette fois pas négligeable devant celles des pics principaux à  $16,9$  et  $34,4^\circ$  en  $2\theta$ , bien que la texture déterminée à l'aide des figures de pôle soit plus forte pour cet échantillon car l'indicateur MUD est plus intense. De plus, cet échantillon présente une meilleure stabilité comparée aux autres films (voir Figure 18). La génération de micro-contraintes dans les films minces est donc corrélée directement à la stabilisation de la phase noire. L'introduction de phase

« 2D » en faible proportion dans le film de pérovskite, puis l'ajout d'indium, dans le but initial de substituer partiellement le plomb, permet de générer de faibles contraintes dans les films minces qui présentent tout de même une orientation préférentielle accrue. Dans leurs travaux, Muscarella et coll. ont observé une augmentation de l'énergie barrière d'activation de migration ionique en appliquant une pression de 0,3 GPa sur une pérovskite de stoechiométrie  $\text{MAPb}(\text{Br},\text{I})_3$ . Cette compression permet également d'éviter la ségrégation des halogènes qui peuvent former des domaines à fortes concentrations en iode et brome et qui accélère la dégradation de la phase pérovskite [41]. De manière générale, ce sont les contraintes de compression qui sont plébiscitées par la littérature puisqu'elles permettent d'augmenter les propriétés optoélectroniques en diminuant le gap optique, tout en améliorant la stabilité et réduisant des phénomènes néfastes tels que la migration ionique.

Dans notre étude, la formation de micro-contraintes correspond à des déformations et des dislocations des plans cristallins qui ont majoritairement lieu aux joints de grains. Il est probable que la génération de microdéformations élève également l'énergie barrière d'activation de migration ionique et retarde ainsi la transition de phase vers la structure jaune inactive pour le photovoltaïque. Cependant, ces déformations peuvent aussi bien être en traction qu'en compression puisqu'elles contribuent à élargir la largeur à mi-hauteur des pics de manière symétrique aussi bien vers les petits que les grands angles. Zhang et coll. ont observé que la réduction des micro-contraintes dans les films et l'augmentation de la diversité des orientations (donc l'inverse d'une orientation préférentielle) sont bénéfiques pour augmenter l'efficacité ainsi que la stabilité de pérovskites de composition  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  [42]. Dans l'étude de Zhang, cette observation est corrélée à une augmentation de la taille de grains. Il est important de préciser que notre étude se base sur l'observation de micro-contraintes à l'intérieur de films extrêmement texturés (voir les figures de pôle sur la Figure 33). Les micro-contraintes mesurées, de l'ordre de 10 pour 100 000, représente donc 0,01% de plans exposés à ces déformations. Généralement, dans la littérature, l'augmentation de la stabilité est corrélée à une amélioration des performances. Cependant dans notre étude, l'amélioration de la stabilité par ajout de phase « 2D » puis par ajout d'indium se fait au détriment des performances photovoltaïques. Ceci est probablement lié à une mauvaise interface entre la couche pérovskite et le matériau transporteur d'électrons faisant contact avec l'électrode de FTO. En 2020, Phung et coll. ont réalisé de faibles dopages sur  $\text{MAPbI}_3$  et ont mesuré une augmentation des micro-contraintes qui sont maximales pour 0,2% molaire de Sr et ~1% de Mg substituant le Pb [43]. Cette augmentation des microdéformations dans les plans cristallins a dévoilé qu'il était possible d'augmenter la tension de circuit ouvert de la pérovskite pour atteindre un maximum à ces mêmes taux de dopants. Cette amélioration étant

attribué à la passivation des défauts du matériau. Le dopant peut ainsi induire un dopage n ou p, qui dépend du taux de dopant introduit. Dans certains cas et lorsqu'elles sont régulées, ces microdéformations peuvent induire une amélioration des propriétés photovoltaïques des pérovskites. De plus, la diminution de la taille de cristallites observée dans notre étude est corrélée au gain de stabilité de la phase noire. Cette observation a déjà été réalisée par Zhao et coll. qui ont montré que la phase gamma de  $\text{CsPbI}_3$  était thermodynamiquement favorisée par rapport à la phase jaune lorsque la surface spécifique augmentait (donc que la taille de cristallite diminuait) [44].

## 6) Conclusion

Dans ce chapitre, un procédé de fabrication de films minces en conditions ambiantes a été développé. Un flux d'azote placé au-dessus du film liquide de la phase pérovskite, durant l'étape de traitement thermique qui suit le *spin-coating*, permet d'obtenir une microstructure de bonne qualité et adaptée pour une cellule solaire. Les paramètres principaux de ce procédé (débit d'azote, distance du flux par rapport au substrat, températures de traitement thermique) ont été affinés afin d'obtenir la microstructure la plus satisfaisante pour les films minces. Les dépôts de phases 3D CsPbI<sub>2</sub>Br seule et 3D/2D ont ainsi été optimisés, puis des tentatives de substitutions ont été réalisées afin d'améliorer la microstructure de l'hétérojonction 3D/2D, en plus de rechercher une croissance sous forme de grains optimale pour la collection des charges du dispositif final et remplacer le plomb. Un impact sur la symétrie de la phase cristalline a notamment été mis en évidence par des affinements en utilisant la méthode de Le Bail, qui a montré une distorsion de la phase orthorhombique vers une phase quasi-quadratique où les paramètres  $a$  et  $b$  sont équivalents.

Ensuite, ces dépôts ont été intégrés dans des cellules solaires fonctionnelles. L'ajout de phase « 2D » ne permet pas, dans nos conditions, d'améliorer les performances photovoltaïques des dispositifs fabriqués. L'impact de la phase « 2D » a également été testé sur la phase référence hybride multi-cations développée par le laboratoire XLIM et des rendements satisfaisants supérieurs à 10% ont été mesurés. L'ajout de phase « 2D » n'améliore cependant pas non plus les performances de la phase multi-cation. Des études prolongées devront être réalisées pour déterminer si un gain de stabilité peut être observé sur ces phases multi-cations en présence de la phase « 2D ».

Enfin, une analyse précise de la texture des films minces a été réalisée à l'aide de mesures par DRX sur un appareil équipé d'un berceau et d'un détecteur plan, au laboratoire CEMES. Des clichés de diffraction ainsi que les tracés de figures de pôle ont permis de déterminer une structure de type fibre induite par le procédé de fabrication sous flux d'azote. Cette texture est légèrement réduite lors de l'ajout de phase « 2D » mais apparaît plus intense lors de l'ajout de 5% d'indium dans le mix 3D/2D. Les mesures dynamiques réalisées par diffraction des rayons X, ont permis de montrer l'augmentation progressive des micro-contraintes qui sont corrélées à une diminution de la taille de particules, mais aussi et surtout à un gain en stabilité de la phase noire.

## Références

- [1] S. Wang *et al.*, « High-air-flow-velocity assisted intermediate phase engineering for controlled crystallization of mixed perovskite in high efficiency photovoltaics », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 19, p. 8860-8867, mai 2018, doi: 10.1039/C8TA02144A.
- [2] J. V. Patil, S. S. Mali, et C. K. Hong, « Fully-inorganic strontium incorporated CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with promoted efficiency and stability », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 62, p. 451-458, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.04.003.
- [3] T. Mori, H. Okada, V. O. Eze, et Y. Seike, « Effect of Air-Flow and Solvent Annealing on Fabrication of Perovskite Active Layer and Photovoltaic Properties of Cells with the Active Layer », *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 33, n° 4, p. 399-404, 2020, doi: 10.2494/photopolymer.33.399.
- [4] S. Chen *et al.*, « Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: Upward or downward? », *Science Advances*, vol. 7, n° 4, p. eabb2412, janv. 2021, doi: 10.1126/sciadv.abb2412.
- [5] A. Bag, R. Radhakrishnan, R. Nekovei, et R. Jeyakumar, « Effect of absorber layer, hole transport layer thicknesses, and its doping density on the performance of perovskite solar cells by device simulation », *Solar Energy*, vol. 196, p. 177-182, janv. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.12.014.
- [6] S. Mariotti, O. S. Hutter, L. J. Phillips, P. J. Yates, B. Kundu, et K. Durose, « Stability and Performance of CsPbI<sub>2</sub>Br Thin Films and Solar Cell Devices », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 4, p. 3750-3760, janv. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b14039.
- [7] L.-L. Gao, C.-X. Li, C.-J. Li, et G.-J. Yang, « Large-area high-efficiency perovskite solar cells based on perovskite films dried by the multi-flow air knife method in air », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 4, p. 1548-1557, janv. 2017, doi: 10.1039/C6TA09565H.
- [8] L.-L. Gao, K.-J. Zhang, N. Chen, et G.-J. Yang, « Boundary layer tuning induced fast and high performance perovskite film precipitation by facile one-step solution engineering », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 34, p. 18120-18127, août 2017, doi: 10.1039/C7TA05012G.
- [9] W. Chen *et al.*, « Precise Control of Crystal Growth for Highly Efficient CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells », *Joule*, vol. 3, n° 1, p. 191-204, janv. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2018.10.011.
- [10] M. C. Scharber et N. S. Sariciftci, « Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells », *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n° 12, p. 1929-1940, déc. 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001.
- [11] K. Liao, « Hot-Casting Large-Grain Perovskite Film for Efficient Solar Cells: Film Formation and Device Performance », p. 22, 2020.
- [12] M. Nukunudompanich, G. Budiutama, K. Suzuki, K. Hasegawa, et M. Ihara, « Dominant effect of the grain size of the MAPbI<sub>3</sub> perovskite controlled by the surface roughness of TiO<sub>2</sub> on the performance of perovskite solar cells », *CrystEngComm*, vol. 22, n° 16, p. 2718-2727, avr. 2020, doi: 10.1039/DoCE00169D.
- [13] C. Dong, X. Han, Y. Zhao, J. Li, L. Chang, et W. Zhao, « A Green Anti-Solvent Process for High Performance Carbon-Based CsPbI<sub>2</sub>Br All-Inorganic Perovskite Solar Cell », *Solar RRL*, vol. 2, n° 9, p. 1800139, sept. 2018, doi: 10.1002/solr.201800139.
- [14] J. Liang *et al.*, « Defect-Engineering-Enabled High-Efficiency All-Inorganic Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials*, p. 1903448, nov. 2019, doi: 10.1002/adma.201903448.
- [15] J. A. J. Pardoe et A. J. Downs, « Development of the Chemistry of Indium in Formal Oxidation States Lower than +3 », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 1, p. 2-45, janv. 2007, doi: 10.1021/cro68027+.
- [16] E. Breniaux, E. J. Marin-Bernardez, E. Gallet, P. Dufour, et C. Tenailleau, « Synthesis and characterization of Cs<sub>2</sub>Pb<sub>1-x</sub>BixCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15) derivative perovskite », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 247, p. 122870, juin 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122870.

- [17] Y. Hu *et al.*, « Bismuth Incorporation Stabilized  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> for Fully Inorganic Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Letters*, vol. 2, n° 10, p. 2219-2227, oct. 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00508.
- [18] T. Zhang *et al.*, « Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite phase for high-efficiency solar cells », *Science Advances*, vol. 3, n° 9, p. e1700841, sept. 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700841.
- [19] L. McGovern, I. Koschany, G. Grimaldi, L. A. Muscarella, et B. Ehrler, « Grain Size Influences Activation Energy and Migration Pathways in MAPbBr<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, n° 9, p. 2423-2428, mars 2021, doi: 10.1021/acs.jpcclett.1c00205.
- [20] Q. An *et al.*, « Small grains as recombination hot spots in perovskite solar cells », *Matter*, vol. 4, n° 5, p. 1683-1701, mai 2021, doi: 10.1016/j.matt.2021.02.020.
- [21] D. Kim, K. Higgins, et M. Ahmadi, « Navigating grain boundaries in perovskite solar cells », *Matter*, vol. 4, n° 5, p. 1442-1445, mai 2021, doi: 10.1016/j.matt.2021.04.006.
- [22] J.-S. Park, J. Calbo, Y.-K. Jung, L. D. Whalley, et A. Walsh, « Accumulation of Deep Traps at Grain Boundaries in Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n° 6, p. 1321-1327, juin 2019, doi: 10.1021/acseenergylett.9b00840.
- [23] H. Wang *et al.*, « Size mismatch induces cation segregation in CsPbI<sub>3</sub>: Forming energy level gradient and 3D/2D heterojunction promotes the efficiency of carbon-based perovskite solar cells to over 15% », *Nano Energy*, vol. 89, p. 106411, nov. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106411.
- [24] Z. Li *et al.*, « 2D-3D Cs<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CsPbI<sub>2.5</sub>Br<sub>0.5</sub> Mixed-Dimensional Films for All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, n° 10, p. 4138-4146, mai 2020, doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c01134.
- [25] Y. Chen *et al.*, « The distinctive phase stability and defect physics in CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 35, p. 20201-20207, sept. 2019, doi: 10.1039/C9TA04839A.
- [26] Y. Wang *et al.*, « Thermodynamically stabilized b-CsPbI<sub>3</sub>-based perovskite solar cells with efficiencies >18% », *Science*, p. 6, 2019.
- [27] S. Karthick, H. Hawashin, N. Parou, S. Vedraïne, S. Velumani, et J. Bouclé, « Copper and Bismuth incorporated mixed cation perovskite solar cells by one-step solution process », *Solar Energy*, vol. 218, p. 226-236, avr. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.02.053.
- [28] M. Saliba *et al.*, « How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 13, p. 4193-4201, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00136.
- [29] F. He *et al.*, « Highly crystalline CsPbI<sub>2</sub>Br films for efficient perovskite solar cells via compositional engineering », *RSC Advances*, vol. 9, n° 52, p. 30534-30540, 2019, doi: 10.1039/C9RA06363C.
- [30] J. P. C. Baena *et al.*, « Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 10, p. 2928-2934, oct. 2015, doi: 10.1039/C5EE02608C.
- [31] Q. Jiang, X. Zhang, et J. You, « SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells », *Small*, vol. 14, n° 31, p. 1801154, 2018, doi: 10.1002/smll.201801154.
- [32] U. Khan, Y. Zhinong, A. A. Khan, A. Zulfiqar, et N. Ullah, « High-Performance CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells with Zinc and Manganese Doping », *Nanoscale Research Letters*, vol. 14, n° 1, déc. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2936-8.
- [33] X. Yang *et al.*, « Low-temperature interfacial engineering for flexible CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with high performance beyond 15% », *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n° 10, p. 5308-5314, mars 2020, doi: 10.1039/C9TA13922B.
- [34] J. Wang, « Optimal intermediate adducts regulate low-temperature CsPbI<sub>2</sub>Br crystallization for efficient inverted all-inorganic perovskite solar cells », *Journal of Materials Chemistry A*, p. 9, 2020.

- [35] P.-H. Huang, Y.-H. Wang, J.-C. Ke, et C.-J. Huang, « The Effect of Solvents on the Performance of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells », *Energies*, vol. 10, n° 5, Art. n° 5, mai 2017, doi: 10.3390/en10050599.
- [36] D.-J. Xue *et al.*, « Regulating strain in perovskite thin films through charge-transport layers », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, mars 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15338-1.
- [37] S. Karthick, S. Velumani, et J. Bouclé, « Experimental and SCAPS simulated formamidinium perovskite solar cells: A comparison of device performance », *Solar Energy*, vol. 205, p. 349-357, juill. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.041.
- [38] G. Kim, H. Min, K. S. Lee, D. Y. Lee, S. M. Yoon, et S. I. Seok, « Impact of strain relaxation on performance of  $\alpha$ -formamidinium lead iodide perovskite solar cells », *Science*, vol. 370, n° 6512, p. 108-112, oct. 2020, doi: 10.1126/science.abc4417.
- [39] M. Fievez *et al.*, « Slot-die coated methylammonium-free perovskite solar cells with 18% efficiency », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 230, p. 111189, sept. 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111189.
- [40] « Features of the free and open source toolbox MTEX for texture analysis ».
- [41] L. A. Muscarella *et al.*, « Lattice Compression Increases the Activation Barrier for Phase Segregation in Mixed-Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 10, p. 3152-3158, oct. 2020, doi: 10.1021/acsenergylett.0c01474.
- [42] S. Zhang *et al.*, « Controlling Orientation Diversity of Mixed Ion Perovskites: Reduced Crystal Microstrain and Improved Structural Stability », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, n° 11, p. 2898-2903, juin 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b01180.
- [43] N. Phung *et al.*, « The Doping Mechanism of Halide Perovskite Unveiled by Alkaline Earth Metals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, n° 5, p. 2364-2374, févr. 2020, doi: 10.1021/jacs.9b11637.
- [44] B. Zhao *et al.*, « Thermodynamically Stable Orthorhombic  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> Thin Films for High-Performance Photovoltaics », *Journal of the American Chemical Society*, août 2018, doi: 10.1021/jacs.8b06050.



---

# Conclusion générale et perspectives

---



---

Cette thèse a été menée au laboratoire CIRIMAT et financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. L'objectif principal était de développer et d'étudier des matériaux halogénés inorganiques de structure type pérovskite qui permettraient d'améliorer la stabilité des phases actives et d'obtenir un rendement de conversion comparable ou supérieur aux références actuelles. Pour répondre à cette problématique, la stratégie qui consiste à utiliser une phase de dimension réduite dite « 2D », de composition chimique  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ , a été adoptée.

Dans une première partie, la phase 2D a été élaborée sous différentes formes et étudiée seule. Tout d'abord, la synthèse de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  a été développée sous la forme de poudres par broyage planétaire des précurseurs halogénés à la température ambiante. La substitution du plomb par le bismuth a permis d'obtenir en quelques heures de traitement une nouvelle famille de composés de formulation  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  ( $0 \leq x \leq 15\%$ ). La présence du bismuth dans la structure entraîne une diminution de la taille des particules, de 240 à 100 nm entre 0 et 15% de bismuth, associée à une augmentation du taux de micro-contraintes. Des affinements de structure par la méthode de Rietveld ont permis d'observer une diminution graduelle des paramètres de maille avec l'augmentation du taux de bismuth, en lien avec la taille plus faible de cet élément dopant. Dans un second temps, le matériau 2D a ensuite pu être préparé et déposé sous forme de films minces par la méthode de *spin-coating*. Malgré la forte coloration rouge des composés au fur et à mesure de l'ajout de bismuth, les performances des cellules photovoltaïques à base du composé 2D sont faibles (rendement de l'ordre de 0,04%). Le bismuth qui engendre des niveaux intermédiaires dans la bande interdite du semi-conducteur et la présence de trous dans les dépôts ne sont pas favorables à une augmentation des performances. Dans un troisième temps, des monocristaux de la phase 2D ont été fabriqués par un procédé de diffusion de l'humidité ambiante dans le DMSO semblable au procédé de cristallisation assisté par vapeur d'anti-solvant. La substitution du plomb par divers éléments (Ga, In, Bi et Cr) a été testée et la diffraction des rayons X sur monocristal complétée par des analyses de spectrométrie photo-électronique X ont permis de conforter la présence du dopant dans la structure. L'introduction de dopants permet d'élargir le pic de photoluminescence de la phase 2D. Un effet d'élargissement plus étendu du pic de photoluminescence sur les petites et grandes longueurs d'onde a été mis en évidence pour l'échantillon substitué au bismuth.

Dans une seconde partie, les phénomènes de cristallisation et transformations de phases au sein de films minces de pérovskites halogénées inorganiques ont été étudiés pour les compositions  $\text{CsPbI}_3$  et  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , après dépôt sur ITO. Une étude systématique, réalisée par diffraction des rayons X *in-situ* sous azote ou air sur des films fraîchement déposés par *spin-coating*, a permis de montrer que les films de pérovskite cristallisent spontanément à température ambiante

---

(30°C) pour former la phase gamma orthorhombique noire. L'ajout de phase 2D dans les films minces de pérovskite inorganique (3D) semble ralentir la cristallisation de cette dernière et favorise l'orientation préférentielle du film. La microstructure des films est plus compacte avec de plus gros grains pour le mix 3D/2D que pour la phase 3D seule. Le composé CsPbI<sub>2</sub>Br, d'intérêt pour le photovoltaïque (avec un gap de ~ 1,9 eV), est stabilisé en présence de la phase 2D à la descente en température et la phase noire est préservée au-moins 12 heures sans altération, sous azote. Cet effet de stabilisation dans les films par la présence de phase 2D pourrait également être associé à une plus grande « rigidité » de la structure qui permet de réduire l'expansion thermique du matériau et de minimiser les contraintes de traction introduites lors du traitement thermique.

Dans une troisième partie, les dépôts réalisés et analysés initialement sur ITO ont été transférés sur substrat de FTO/SnO<sub>2</sub> afin de réaliser des dispositifs photovoltaïques plus adaptés à la méthodologie classiquement employée à XLIM pour obtenir des rendements de conversion optimaux. Pour cela, un procédé de dépôt sous flux d'azote a été mis au point au CIRIMAT afin de minimiser les défauts de surface et préserver la forme noire de la pérovskite. L'indium a ensuite été sélectionné, essentiellement pour des raisons de conformité stérique, afin de substituer le plomb dans la pérovskite. La microstructure du dépôt du mix 3D/2D (CsPb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>I<sub>2</sub>Br/Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) présente une taille de grains homogène et une compacité optimale pour une proportion molaire d'indium à 5%. La distorsion orthorhombique de la structure est atténuée (tend vers une forme quadratique) et la phase noire de la pérovskite reste la plus longtemps présente pour un taux proche de 10%. Des couches minces de qualité et reproductibles ont ainsi pu être intégrées dans des dispositifs photovoltaïques. La présence de la phase 2D permet de préserver la forme noire plus longtemps mais les rendements des cellules solaires basées sur des mix 3D/2D (avec ou sans indium) ne sont pas améliorés. Enfin, une étude plus particulière des films minces par diffraction des rayons X avec berceau rotatif de l'échantillon a permis de mettre au jour l'influence du procédé de dépôt sous flux d'azote sur l'orientation préférentielle des films minces. La texture a été caractérisée par des tracés de figures de pôle. Les plans cristallins (110) sont majoritairement orientés parallèlement au substrat. Les films les plus stables, du mix 3D/2D avec 5 % molaire d'In, montrent la plus forte orientation préférentielle. Ces effets de texturation ont été corrélés à la présence de micro-contraintes stabilisatrices de la phase noire, qui augmentent graduellement entre les films à base de la phase 3D seule, du mix 3D/2D et mix [3D/2D + 5% In]. Nos résultats ont donc également montré l'importance de l'étude des contraintes pour la stabilité des couches minces. Bien que ces paramètres soient de plus en plus décrits dans la littérature, il serait intéressant de les intégrer

---

systématiquement dans les études de stabilité, étant donné leur influence sur la migration ionique et les interfaces entre les couches minces. L'importance du flux de gaz utilisé lors de l'étape de cristallisation de la couche de pérovskite a permis de montrer qu'il était possible de fabriquer des films minces dans des conditions moins drastiques qu'au sein d'une boîte à gants, permettant d'envisager plus sereinement un changement d'échelle de production de cette technologie. Dans certains cas, la phase orthorhombique noire est ainsi intrinsèquement plus stable que la forme non-pérovskite de la phase delta jaune. Notamment d'un point de vue thermodynamique, un contrôle de la taille et de la surface spécifique des cristallites permet de favoriser la présence de la phase noire préférentiellement à la phase jaune.

Ainsi, les optimisations réalisées sur films minces de pérovskites halogénées inorganiques ont effectivement permis d'améliorer la stabilité de la phase noire active pour le photovoltaïque. La référence CsPbI<sub>2</sub>Br était d'environ 1 jour sous air, environ 2 jours pour le mix 3D/2D, et entre 4 et 5 jours pour les mix 3D/2D avec indium. Durant ces travaux, d'autres études de la littérature ont montré des performances photovoltaïques améliorées par l'intégration de Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> dans des couches actives de pérovskites halogénées inorganiques, pointant vers l'utilisation possible d'une cellule photovoltaïque « toute inorganique » efficace dans un futur proche. La pérovskite doit pouvoir être stabilisée plus longtemps pour permettre son utilisation sur le long terme. L'encapsulation habituelle des couches permettra probablement une meilleure préservation, mais un subtil dopage et ajustement des bandes électroniques ou ajout de phase supplémentaire adéquat pour la stabilisation chimique des phases permettra d'envisager plus facilement son industrialisation. L'architecture de la cellule photovoltaïque et les interfaces entre la couche pérovskite et celles transporteuses d'électrons (ITO, FTO, FTO/SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, compacte ou mésoporeuse...) doit aussi pouvoir être améliorée pour permettre un meilleur transfert électronique. La réduction ou suppression de la teneur en plomb est aussi primordiale afin de satisfaire les exigences environnementales.

Enfin, les pérovskites halogénées sont aussi très intéressantes pour leurs propriétés de photoluminescence dans différentes gammes de longueurs d'onde. Elles sont ainsi très étudiées pour des applications de LEDs (appelées PeLEDs) et régulièrement mentionnées dans la littérature. Les formes inorganiques des pérovskites se révèlent très intéressantes en termes de photoluminescence puisqu'il est possible de moduler la couleur de ces phases. Des nanocristaux de CsPbBr<sub>3</sub> émettent ainsi dans le vert, de CsPbCl<sub>3</sub> dans le bleu et de CsPBr<sub>1.2</sub>I<sub>1.8</sub> dans le rouge. La combinaison de ces couleurs primaires permet de générer de la lumière blanche très intense. De subtiles substitutions permettent également d'obtenir des couleurs plus rares (le violet, par exemple) et les variations structurales de ces composés stables jusqu'à environ 300°C peuvent

---

aussi ouvrir leur utilisation à des systèmes optoélectroniques plus complexes. Des structures de plus basses dimensionnalités (2D, 1D ou 0D) offrent également un panel de possibilités d'utilisation. Des détecteurs de rayonnement ionisants (aux rayons X et Gamma), rencontrés notamment dans le domaine du médical, sont par ailleurs à l'étude sur la base de ces pérovskites halogénées pour obtenir de plus grande précision. En effet, certaines de ces phases, souvent tolérantes aux défauts cristallins et qui possèdent une mobilité et un temps de vie des porteurs de charges importants, sont très sensibles aux rayons ionisants. Parmi elles, les pérovskites inorganiques présentent de très bonnes propriétés de photoconduction, de transport de charges, d'atténuation ou d'absorption des photons d'énergies élevées, comparables à celles des détecteurs au sélénium ou tellure de zinc rencontrés communément dans les applications médicales ou scientifiques. Là encore, des systèmes cristallins dérivés de la pérovskite sans plomb tels que  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  (double pérovskite) ou de plus basses dimensionnalités offrent des alternatives prometteuses au développement de cette filière de composés.

---

Regard lucide sur les énergies  
renouvelables et la neutralité  
carbone

---



---

Déclaré en décembre 2019 par la commission européenne, le « Pacte vert pour l'Europe » vise à rendre l'Europe « climatiquement neutre » d'ici 2050 [1]. En 2020, 40% des émissions de CO<sub>2</sub> liées à l'activité humaine découlaient de la production d'électricité (auxquels s'ajoutent 25% liés aux transports et 18% à l'industrie) [2]. Pour atteindre ces objectifs et réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, l'utilisation d'énergies renouvelables faiblement émissives en gaz à effet de serre est donc un outil intéressant. En ce qui concerne l'énergie photovoltaïque, la feuille de route française mise en place par le partenariat IPVF/INES (Institut Photovoltaïque d'Île-de-France / Institut National de l'Énergie Solaire) vise à produire des modules à 30% de rendement d'ici 2030 et à un prix de 0,3€/W [3]. Pour être intégrée plus largement dans nos sources de production énergétiques, les énergies renouvelables et l'énergie photovoltaïque doivent être compétitives. Dans cette brève discussion, les critères de viabilité des énergies renouvelables seront tout d'abord présentés afin d'observer quels sont les paramètres importants pour permettre à ces sources d'énergies de fonctionner et de compléter/remplacer les énergies fossiles. Des exemples existants de synergies des sources de production renouvelables seront ensuite présentés, montrant la possibilité d'assurer un mix énergétique pilotable et renouvelable. Enfin, une discussion sera proposée sur l'impact sociétal/environnemental des matériaux et des sources d'énergie utilisées pour produire ces technologies renouvelables. Finalement, les risques d'une politique « zéro carbone » fonctionnant sur la capture du carbone, seront mis en lien avec les enjeux actuels de réduction des émissions de gaz à effet de serre.

### Critères de viabilité

Dans un souci de viabilité des moyens de productions d'énergies renouvelables en termes d'émission de CO<sub>2</sub>, de rentabilité industrielle, ou encore de fiabilité/pilotabilité, les paramètres suivants sont généralement pris en compte [4], [5] :

- Les coûts complets de production de la technologie (LCOE en €/kWh).
- L'impact environnemental : par le calcul de l'émission carbone nivelée sur la production énergétique (en g/kWh), mais aussi par le sourçage des matériaux.
- L'impact sociétal sur la création d'emplois.
- La nécessité d'assurer une production continue par un mix énergétique avec :
  - Des sources pilotables (Gaz, Nucléaire, Barrages) pour compléter les périodes de faible production et ne pas être en situation de déficit d'énergie électrique.
  - Un stockage de l'énergie intermittente (Hydrogène, Batteries, Gravimétrique...).

- Le recyclage et la revalorisation des déchets générés, et la réduction des éléments polluants contenus dans les dispositifs technologiques.

### Synergies des sources de production – Mix énergétique

Pour symboliser l’intermittence des sources d’énergies renouvelables, prenons l’exemple d’un mix photovoltaïque/éolien. D’après des données de RTE (Réseau de Transport d’Electricité), l’éolien produit deux fois plus en hiver qu’en été, tandis que le photovoltaïque produit trois fois plus en été qu’en hiver. Ainsi, ces deux énergies sont relativement complémentaires puisque leur intermittence est en décalage de phase non seulement au niveau annuel, mais également au niveau journalier, comme le montre la Figure 1 [6].

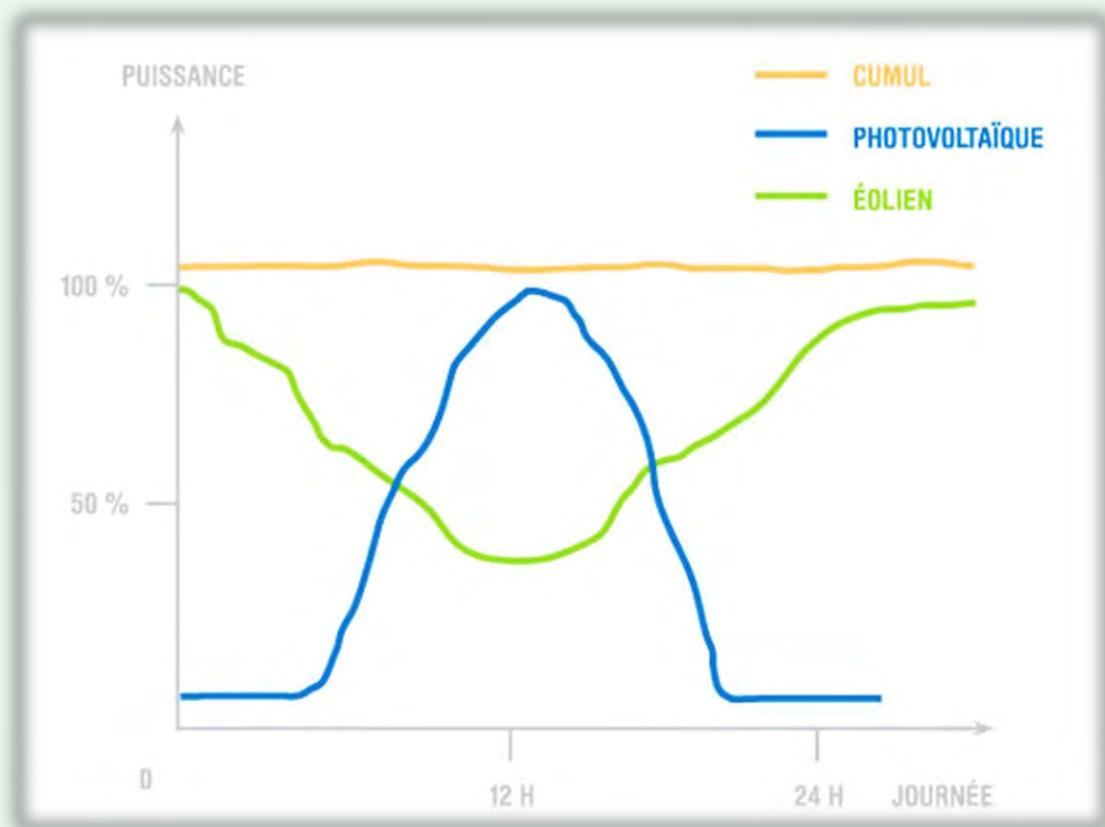


Figure 1 Production journalière d'énergie photovoltaïque et éolienne spécifiques et cumulées.

Une puissance « pilotable » est une source d'énergie contrôlable et mobilisable à n'importe quel moment en quantité suffisante. C'est la possibilité d'interrompre et de relancer la production d'énergie en fonction de la demande. Ces sources pilotables sont généralement basées sur des énergies fossiles avec les centrales thermiques au charbon, au gaz ou encore avec le nucléaire. Elles peuvent également exploiter des systèmes de stockage peu émissifs en CO<sub>2</sub> comme le

---

stockage hydroélectrique. Ces sources pilotables sont systématiquement nécessaires en complément des sources renouvelables intermittentes pour assurer un lissage de la production d'énergie sur toute la journée.

Certaines expériences passées montrent la nécessité d'avoir un réseau électrique fiable. En 2016, le Danemark et ses 5,7 Millions d'habitants avaient par exemple réussi à assurer son auto-consommation électrique 100% éolienne pendant une nuit seulement [7]. Bien qu'étant équipé d'un parc éolien censé couvrir totalement ses besoins énergétiques, le Danemark doit satisfaire une partie de sa production énergétique en utilisant d'autres sources parfois non-renouvelables [8]. Pour remédier à l'intermittence de l'éolien, l'île de Madère a développé un système de réservoirs d'eau qui lui permettent de piloter sa production d'électricité via le stockage hydroélectrique [9]. Ces réservoirs d'eau placés en altitude sont remplis en exploitant l'énergie éolienne qui présente un pic d'intensité la nuit, moment où la demande en électricité est la plus faible. L'énergie est ensuite produite à l'aide d'un barrage hydroélectrique pour la restituer aux habitants de l'île pendant la journée. Les rendements d'un tel stockage sont proches de 90% [10]. En combinant ces deux sources renouvelables, une production continue et pilotable de l'énergie est ainsi assurée.

L'Allemagne a fortement augmenté sa part de production d'énergie renouvelable et considérablement réduit l'utilisation d'énergie atomique entre les années 1990 et 2010. Cependant, pour assurer une puissance pilotable, la part de charbon dans son mix énergétique est toujours élevée [11], [12]. Avec ce modèle de production énergétique, l'Allemagne parvient tout de même à réduire chaque année ses émissions de CO<sub>2</sub> [13]. En revanche, l'empreinte carbone de la production électrique allemande est environ 9 fois supérieure à celle de la France (362 g CO<sub>2</sub> eq/kWh contre 42 en 2019) [14]. La production française qui repose largement sur le nucléaire et sur l'hydroélectricité, deux sources pilotables et faiblement émettrices de CO<sub>2</sub>, lui permettent d'avoir une faible empreinte carbone globale.

Ainsi, la littérature et les exemples s'opposent, mettant parfois l'accent sur la dangerosité de la présence de sources de production renouvelables intermittentes sur le réseau électrique, et d'autre part sur la complémentarité et la viabilité des sources de production renouvelables. L'augmentation de sources d'énergies intermittentes ne se substitue pas à la présence de sources d'énergies pilotables mais peut se substituer intelligemment aux sources fossiles.

Les matériaux utilisés pour fabriquer les installations peuvent également apporter des problématiques. Certaines éoliennes contiennent des terres rares comme le néodyme ou le dysprosium dans leurs aimants générateurs de courant [7], [15]. Leurs extractions sont non seulement coûteuses mais également très polluantes, car leurs concentrations dans les sols sont très faibles et nécessitent de traiter de grands volumes de matières premières. Ces terres rares permettent d'améliorer la rentabilité des systèmes mais elles ne sont pas indispensables. La société Enercon a par exemple développé une technologie à générateur annulaire pour ses éoliennes, ne nécessitant pas l'utilisation de métaux rares [16]. Certains panneaux photovoltaïques (PV) contiennent également des métaux rares comme l'indium pour les électrodes collectrices de courant ou le germanium pour les substrats. Cependant, ces métaux rares sont utilisés dans seulement 4% des cas, pour des panneaux solaires qui sont recyclables à plus de 90% [17].

Les panneaux PV à base de silicium cristallin sont constitués de 70% de verre, 18% d'aluminium, 6% de polymère et ~4% de silicium et 2% de métaux divers (Ag, Cu, Sn ..) [18]. Le silicium est le 2<sup>e</sup> élément le plus abondant sur terre après l'oxygène. D'un point de vue des ressources, Feltrin et Freundlich affirment que la limite au développement du silicium photovoltaïque se situera au niveau des électrodes d'argent couramment utilisées pour les panneaux [19]. Le silicium est une technologie mature et constituerait donc déjà une bonne partie de la réponse au mix énergétique renouvelable apportée par le photovoltaïque.

D'autre part, il est important de préciser que l'utilisation du plomb dans les pérovskites halogénées est source de risques environnementaux et sanitaires [20], [21]. Le minage du plomb est un procédé qui génère beaucoup de déchets polluants ayant un impact direct ou indirect sur les plantes, les animaux ou les humains [22]. Ce facteur est donc à prendre en compte dans l'impact environnemental des cellules solaires à pérovskite. L'utilisation d'étain pour remplacer le plomb est une voie de prédilection pour réduire la toxicité des pérovskites halogénées, bien que les rendements obtenus jusqu'à aujourd'hui avec l'étain soient plus faibles (rendement record de 13% en 2021) [23]–[25].

La source d'énergie utilisée pour la fabrication a un impact conséquent sur le bilan carbone des installations. Un panneau solaire produit en Asie consomme entre 30 et 50% plus d'énergie qu'un panneau européen, et une empreinte carbone deux fois plus grande [26]. Si ces panneaux solaires étaient produits en France, leur bilan carbone serait bien meilleur puisqu'il serait produit principalement à partir d'énergie nucléaire moins coûteuse en carbone (seulement 10% de l'énergie française vient de combustible fossile en 2020) [2]. La société française Voltec Solar produit des panneaux photovoltaïques au silicium et fonctionne en auto-consommation grâce à une centrale PV installée sur son toit. Les panneaux qui y sont produits possèdent une empreinte carbone deux fois plus faible que ses concurrents asiatiques et un taux de recyclabilité proche de 100% [27]. Bien que les coûts de production d'un panneau solaire français soient encore plus élevés (dû aux taxes d'importation de matières premières et aux faibles volumes de production principalement), leurs impacts sociétaux et environnementaux sont eux plus avantageux au niveau local.

### Le piège de la neutralité carbone

« La neutralité carbone implique un équilibre entre les émissions de carbone et l'absorption du carbone de l'atmosphère par les puits de carbone » [1]. Le 23 juin 1988, le climatologue James Hansen présente au congrès américain les preuves scientifiques du réchauffement climatique dont l'Homme est responsable [28]–[30]. La notion de « puits de carbone » apparaît. Ces puits pourraient compenser la combustion toujours plus importante de charbon, pétrole ou de gaz. L'idée des puits de carbone est de réaliser une rétention du carbone sous forme naturelle (tourbières, forêts, océans) ou artificielle (sols, géologiques) afin de diminuer la quantité de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et de combattre l'effet de serre. Ce procédé est ainsi introduit dans les modélisations pour compenser les émissions et fait naître les politiques « zéro carbone ».

Avec l'introduction de ce modèle vient une nouvelle technique : l'enfouissement de CO<sub>2</sub>. Démontrée dans les années 70, cette méthode permettait de forcer le gaz à entrer dans les puits de pétrole afin de pousser celui-ci vers les plateformes de forage pour le récupérer plus facilement. L'idée était de séquestrer dans le même temps le CO<sub>2</sub> dans les sols après extraction du pétrole, créant un modèle économique rentable [31]. Ce processus, dont les coûts et risques sont encore mal connus aujourd'hui, a été inséré dans des modèles climato-économiques, donnant une solution utopique aux objectifs de réduction d'émission de gaz à effet de serre [32],

---

[33]. Les travaux de thèse de Jonas Pigeon portant sur les technologies de captage, transport et stockage du CO<sub>2</sub> (CTSC) et leur intégration à l'échelle industrielle, caractérisent « les hybridations entre ces imaginaires sociotechniques et les promesses technoscientifiques associées aux technologies de CTSC » ainsi que les contradictions qui existent entre la réduction des impacts environnementaux et « le projet de société associé aux technologies de CTSC qui propose un maintien de l'organisation socio-économique actuelle » [34].

Aux accords de Paris de 2015, le terme BECCS (BioEnergy Carbon Capture and Storage) a été avancée, consistant à utiliser les résidus agricoles, forestiers ou industriels comme combustibles pour produire de l'électricité ou de l'hydrogène. La possibilité de stocker de manière permanente le CO<sub>2</sub> est toujours avancée, en capturant le carbone issu de la biomasse pour le stocker dans des formations géologiques [35], [36].

Le 8 septembre 2021, Orca, la plus grande station au monde de capture d'air, a été mise en exploitation en Islande [37]. L'objectif de cette station est de capturer le CO<sub>2</sub> à l'aide de matériaux filtrants, pour le stocker dans des formations géologiques à 1000 mètres de profondeur par recristallisation. Orca aurait coûté entre 10 et 15 millions d'euros à produire et serait capable de capturer environ 4000 tonnes de CO<sub>2</sub> par an, soit l'équivalent de 870 voitures. À titre de comparaison, les émissions annuelles dues à l'activité humaine en 2020 étaient de l'ordre de 34 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> [38].

La reforestation est également une technique à l'étude pour la capture du carbone. Cependant, une étude récente a calculé qu'il serait nécessaire d'utiliser 25 à 80% des terres cultivables mondiales actuelles pour respecter la capture de CO<sub>2</sub> nécessaire à la compensation des émissions humaines (12 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> par an pour plus de 25% des émissions actuelles), démontrant la difficulté de la mise en œuvre pratique de cette technique à grande échelle [39], [40].

Le dernier rapport du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) publié le 9 août 2021 qui martèle l'urgence des changements à opérer, pointe aussi la nécessité et les dangers potentiels liés à la capture du carbone, sans être catégorique quant à l'impact de cette méthode sur les écosystèmes [41] :

*“Anthropogenic CO<sub>2</sub> removal (CDR, carbon dioxide removal) has the potential to remove CO<sub>2</sub> from the atmosphere and durably store it in reservoirs (high confidence). CDR aims to compensate for residual emissions to reach net zero CO<sub>2</sub> or net zero GHG (Greenhouse gases, NDA) emissions or, if implemented at a scale where anthropogenic removals exceed anthropogenic emissions, to lower surface temperature. CDR methods can have potentially wide-ranging effects on biogeochemical*

---

*cycles and climate, which can either **weaken or strengthen** the potential of these methods to remove CO<sub>2</sub> and reduce warming, and can also influence water availability and quality, food production and biodiversity<sup>45</sup> (high confidence).*

*<sup>45</sup> Potential negative and positive effects of CDR for biodiversity, water and food production are methods-specific, and are often highly dependent on local context, management, prior land use, and scale.”*

Etant donné l'importance du déploiement nécessaire, une solution purement technologique est compliquée à mettre en œuvre pour répondre aux défis que représentent les réductions de gaz à effet de serre. Les technologies renouvelables, et notamment photovoltaïques qui sont l'objet de cette thèse, font partie de la solution pour un monde moins émissif en gaz à effet de serre. Cependant, il est peu probable qu'une technologie soit salvatrice de tous les enjeux auxquels nous devons répondre rapidement. Il est important de garder à l'esprit que chaque technologie apporte son lot de points négatifs. Les stratégies adoptées en faveur du climat ne devraient donc pas compter sur une solution « miracle » pour réduire ou compenser les émissions de carbone. Le moyen le plus efficace de respecter les engagements en faveur du climat resterait de ne pas franchir les limites de notre planète [41], [42].

---

## Références

- [1] « Qu'est-ce que la neutralité carbone et comment l'atteindre d'ici 2050 ? | Actualité | Parlement européen », oct. 03, 2019. <https://www.europarl.europa.eu/news/fr/headlines/society/20190926STO62270/qu-est-ce-que-la-neutralite-carbone-et-comment-l-atteindre-d-ici-2050> (consulté le août 30, 2021).
- [2] « IEA – International Energy Agency », *IEA*. <https://www.iea.org> (consulté le août 30, 2021).
- [3] « La R&D a encore un rôle à jouer dans le solaire photovoltaïque », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/la-rd-a-encore-un-role-a-jouer-dans-le-solaire-photovoltaique-70650/> (consulté le sept. 06, 2021).
- [4] V. Nitsenko *et al.*, « Criteria for Evaluation of Efficiency of Energy Transformation Based on Renewable Energy Sources », *Montenegrin Journal of Economics*, vol. 14, n° 4, p. 237-247, déc. 2018, doi: 10.14254/1800-5845/2018.14-4.17.
- [5] G. Budak, X. Chen, S. Celik, et B. Ozturk, « A systematic approach for assessment of renewable energy using analytic hierarchy process », *Energy, Sustainability and Society*, vol. 9, n° 1, p. 37, sept. 2019, doi: 10.1186/s13705-019-0219-y.
- [6] « Complémentarité solaire-éolien - Énergie éolienne au coude du Rhône, Valais - RhônEole, ValEole ». <https://www.eolien-valais.ch/eolien-en-valais/complementarite-solaire-eolien> (consulté le avr. 28, 2021).
- [7] « Pourquoi les énergies renouvelables sont moins propres que vous ne le pensez (en tout cas pour l'instant) », *Franceinfo*, déc. 04, 2018. [https://www.francetvinfo.fr/monde/environnement/cop24/pourquoi-les-energies-renouvelables-sont-moins-propres-que-vous-ne-le-pensez-en-tout-cas-pour-l-instant\\_3075963.html](https://www.francetvinfo.fr/monde/environnement/cop24/pourquoi-les-energies-renouvelables-sont-moins-propres-que-vous-ne-le-pensez-en-tout-cas-pour-l-instant_3075963.html) (consulté le avr. 28, 2021).
- [8] « Denmark - Countries & Regions », *IEA*. <https://www.iea.org/countries/denmark> (consulté le août 30, 2021).
- [9] « Énergies renouvelables : le Portugal montre la voie à l'aube d'une pénurie pétrolière », *lvsl.fr - Tout reconstruire, tout réinventer*, sept. 24, 2018. <https://lvsl.fr/energies-renouvelables-le-portugal-montre-la-voie-a-laube-dune-penurie-petroliere/> (consulté le août 02, 2021).
- [10] S. Emmanouil, E. I. Nikolopoulos, B. François, C. Brown, et E. N. Anagnostou, « Evaluating existing water supply reservoirs as small-scale pumped hydroelectric storage options – A case study in Connecticut », *Energy*, vol. 226, p. 120354, juill. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120354.
- [11] « Vers quoi l'Allemagne transitionne-t-elle exactement ? – Jean-Marc Jancovici ». <https://jancovici.com/transition-energetique/choix-de-societe/vers-quoi-lallemagne-transitionne-t-elle-exactement/> (consulté le avr. 29, 2021).
- [12] « La sortie du nucléaire en Allemagne entraîne-t-elle une hausse des émissions de CO<sub>2</sub> ? », *Décrypter l'énergie*. <https://decrypterlenergie.org/la-sortie-du-nucleaire-en-allemande-entraine-t-elle-une-hausse-des-emissions-de-co2> (consulté le août 31, 2021).
- [13] Umweltbundesamt, « Umweltbundesamt », *Umweltbundesamt*. <https://www.umweltbundesamt.de> (consulté le août 31, 2021).
- [14] « Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde - Édition 2021 », p. 92.
- [15] Joint Research Centre (European Commission), S. Carrara, B. Plazzotta, P. Alves Dias, et S. Bobba, *The role of rare earth elements in wind energy and electric mobility: an analysis of future supply/demand balances*. LU: Publications Office of the European Union, 2020. Consulté le: sept. 04, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/303258>

- 
- [16] « Les terres rares sont-elles indispensables pour les moteurs électriques, les éoliennes et les panneaux solaires ? », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/les-terres-rares-sont-elles-indispensables-pour-les-moteurs-electriques-les-eoliennes-et-les-panneaux-solaires-1300/> (consulté le août 02, 2021).
- [17] « Les panneaux solaires contiennent-ils des terres rares ? », *Les panneaux solaires contiennent-ils des terres rares ?* <https://www.sunmind.co/blog/les-panneaux-solaires-contiennent-ils-des-terres-rares/> (consulté le août 02, 2021).
- [18] Joint Research Centre (European Commission), F. Ardente, G. A. Blengini, L. Mancini, C. E. L. Latunussa, et D. Pennington, *Analysis of material recovery from photovoltaic panels*. LU: Publications Office of the European Union, 2016. Consulté le: sept. 06, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://data.europa.eu/doi/10.2788/786252>
- [19] A. Feltrin et A. Freundlich, « Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics », *Renewable Energy*, vol. 33, n° 2, p. 180-185, févr. 2008, doi: 10.1016/j.renene.2007.05.024.
- [20] J. Li *et al.*, « Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold », *Nat Commun*, vol. 11, n° 1, p. 310, janv. 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13910-y.
- [21] G. Schileo et G. Grancini, « Lead or no lead? Availability, toxicity, sustainability and environmental impact of lead-free perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, n° 1, p. 67-76, janv. 2021, doi: 10.1039/DoTC04552G.
- [22] N. Singh et J. H. Li, « Environmental Impacts of Lead Ore Mining and Smelting », *Advanced Materials Research*, vol. 878, p. 338-347, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.878.338.
- [23] F. Giustino et H. J. Snaith, « Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Letters*, vol. 1, n° 6, p. 1233-1240, déc. 2016, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00499.
- [24] M.-G. Ju, J. Dai, L. Ma, et X. C. Zeng, « Lead-Free Mixed Tin and Germanium Perovskites for Photovoltaic Application », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, n° 23, p. 8038-8043, juin 2017, doi: 10.1021/jacs.7b04219.
- [25] J. Cao et F. Yan, « Recent progress in tin-based perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, n° 3, p. 1286-1325, mars 2021, doi: 10.1039/DoEE04007J.
- [26] D. Yue, F. You, et S. B. Darling, « Domestic and overseas manufacturing scenarios of silicon-based photovoltaics: Life cycle energy and environmental comparative analysis », *Solar Energy*, vol. 105, p. 669-678, juill. 2014, doi: 10.1016/j.solener.2014.04.008.
- [27] « Aspect environnemental ». <https://www.voltec-solar.com/Fr/Societe/Aspect-environnemental.html> (consulté le août 31, 2021).
- [28] J. Dyke, R. Watson, et W. Knorr, « Why the concept of net zero is a dangerous trap – podcast », *The Conversation*. <http://theconversation.com/why-the-concept-of-net-zero-is-a-dangerous-trap-podcast-160568> (consulté le août 30, 2021).
- [29] R. A. Kerr, « Hansen vs. the World on the Greenhouse Threat », *Science*, juin 1989, Consulté le: sept. 04, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.244.4908.1041>
- [30] J. Hansen *et al.*, « Target Atmospheric CO: Where Should Humanity Aim? », *The Open Atmospheric Science Journal*, vol. 2, n° 1, oct. 2008, doi: 10.2174/1874282300802010217.
- [31] Z. Dai *et al.*, « CO<sub>2</sub> Sequestration and Enhanced Oil Recovery at Depleted Oil/Gas Reservoirs », *Energy Procedia*, vol. 114, p. 6957-6967, juill. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.08.034.
- [32] A. Ayong Le Kama, M. Fodha, et G. Lafforgue, « Optimal Carbon Capture and Storage Policies », *Environ Model Assess*, vol. 18, n° 4, p. 417-426, août 2013, doi: 10.1007/s10666-012-9354-y.
- [33] R. N. O'Neill et A. Nadaï, « Risque et démonstration, la politique de capture et de stockage du dioxyde de carbone (CCS) dans l'Union européenne », *VertigO - la revue électronique en*

- 
- sciences de l'environnement*, n° Volume 12 Numéro 1, Art. n° Volume 12 Numéro 1, juin 2012, doi: 10.4000/vertigo.12172.
- [34] J. Pigeon, « Les technologies de Captage, Transport et Stockage du CO<sub>2</sub> (CTSC) dans l'Axe-Seine: description des futurs possibles d'un dispositif technique de réduction des émissions de gaz à effet de serre », p. 332.
- [35] D. Auverlot, « L'Accord de Paris : un accord bottom-up universel qui doit être traduit dans les actes ». <https://www.strategie.gouv.fr/point-de-vue/laccord-de-paris-un-accord-bottom-universel-etre-traduit-actes> (consulté le août 30, 2021).
- [36] M. Obersteiner *et al.*, « Managing climate risk », *Science*, vol. 294, p. 786-7, nov. 2001.
- [37] A. France-Presse, « World's biggest machine capturing carbon from air turned on in Iceland », *the Guardian*, sept. 09, 2021. <https://www.theguardian.com/environment/2021/sep/09/worlds-biggest-plant-to-turn-carbon-dioxide-into-rock-opens-in-iceland-orca> (consulté le sept. 13, 2021).
- [38] H. Ritchie et M. Roser, « CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions », *Our World in Data*, mai 2020, Consulté le: sept. 13, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>
- [39] C. B. Field et K. J. Mach, « Rightsizing carbon dioxide removal », *Science*, vol. 356, n° 6339, p. 706-707, mai 2017, doi: 10.1126/science.aam9726.
- [40] A. B. Harper *et al.*, « Land-use emissions play a critical role in land-based mitigation for Paris climate targets », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 2938, août 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05340-z.
- [41] Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L., Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, et O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.), « IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change », Cambridge University Press, 2021.
- [42] J. Rockström *et al.*, « A safe operating space for humanity », *Nature*, vol. 461, n° 7263, p. 472-475, sept. 2009, doi: 10.1038/461472a.

---

## Annexe 1 – Optimisation de la synthèse de poudre de $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$

### a) Synthèse par voie solide

En 2018, Li et ses collaborateurs ont été les premiers à obtenir la phase  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  par traitement thermique [1], [2]. Dans ces travaux, les précurseurs CsI et  $\text{PbCl}_2$  en proportions stœchiométriques sont broyés et placés dans un tube en verre sous vide et scellé à la flamme. Celui-ci est ensuite porté à  $500^\circ\text{C}$  afin de faire réagir les précurseurs. L'ensemble est ensuite refroidi très lentement à température ambiante sur une période de 24 heures. Cette synthèse permet d'obtenir des cristaux de couleur jaune pâle contenant des impuretés noires, attribuées à la formation de la phase noire de  $\text{CsPbI}_3$  ainsi que des inclusions de  $\text{Cs}_2\text{PbI}_4$ . Même en utilisant des proportions stœchiométriques, des impuretés sont donc observées lors de la synthèse de ce composé.

Dans un premier temps, nous avons cherché à simplifier la méthode développée par Li et ses collaborateurs. Pour cela, les précurseurs ont été broyés manuellement dans un bol de broyage en agate pendant 10 minutes, puis le mélange a été porté à température moyenne dans un four à moufle. Les composés halogénés (chlorés et iodés) sont très réactifs puisqu'un simple broyage permet déjà de visualiser partiellement la phase recherchée comme le montre la Figure 1. En effet, la couleur verdâtre caractéristique de la phase « 2D » est déjà observée avant le traitement thermique. Le diffractogramme de rayons X montre la disparition progressive des précurseurs de  $\text{PbCl}_2$  et CsI après le broyage manuel au profit de la phase recherchée. Cependant, il apparaît que le composé ainsi formé nécessite un traitement plus intense pour complètement faire réagir les précurseurs.

Lors des premiers tests réalisés, il a été observé qu'une partie des précurseurs fondait à une température supérieure à  $400^\circ\text{C}$ . Ce phénomène entraîne non seulement l'évaporation de l'iode, composé volatile, mais également la réapparition des précurseurs de départ. Une analyse par diffraction des rayons X en température a été réalisée sur un échantillon préparé par broyage manuel durant quelques minutes seulement, pour éviter de faire réagir le mélange et pouvoir observer les changements éventuels lors du traitement thermique (analyse initiale sur la Figure 2). Un porte-échantillon en alumine a été utilisé pour placer la poudre au centre du goniomètre et les diffractogrammes ont été enregistrés tous les  $10^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  entre chaque palier afin de laisser le temps au système de se stabiliser et au mélange pulvérulent de réagir.

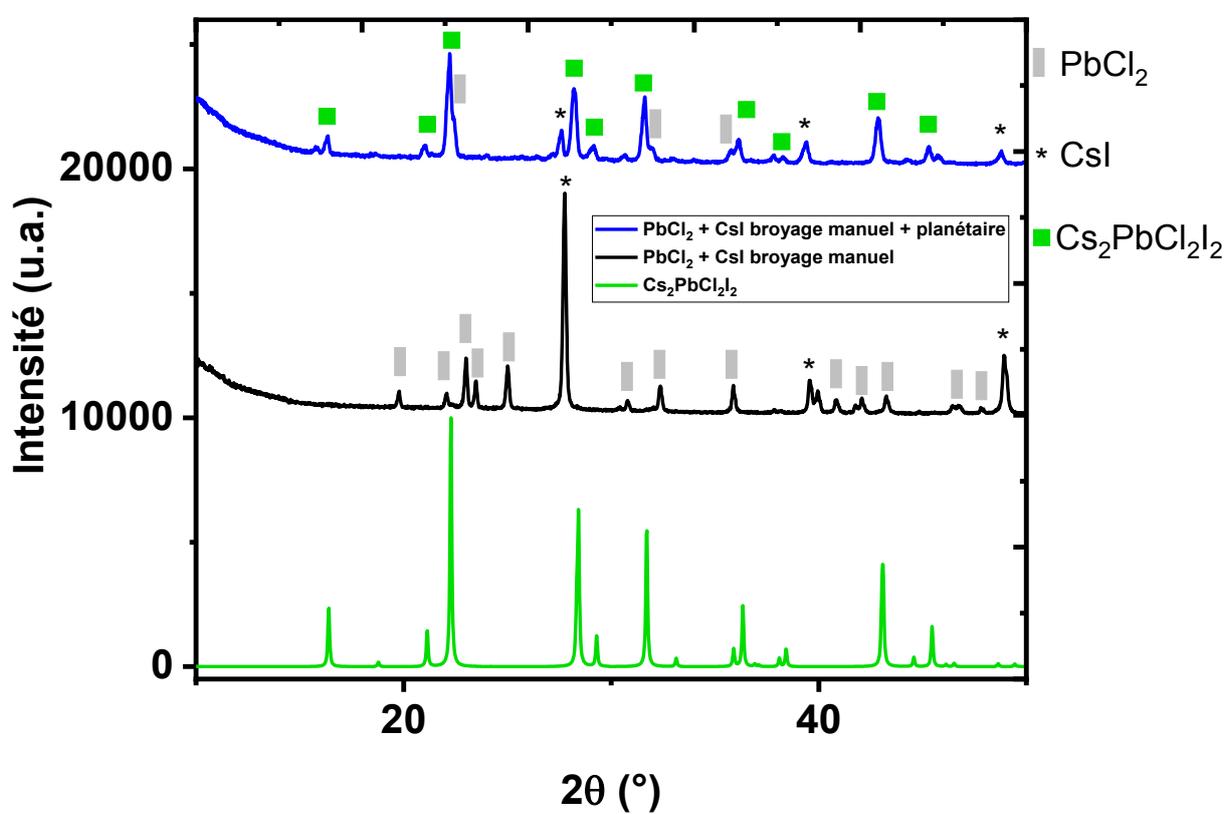
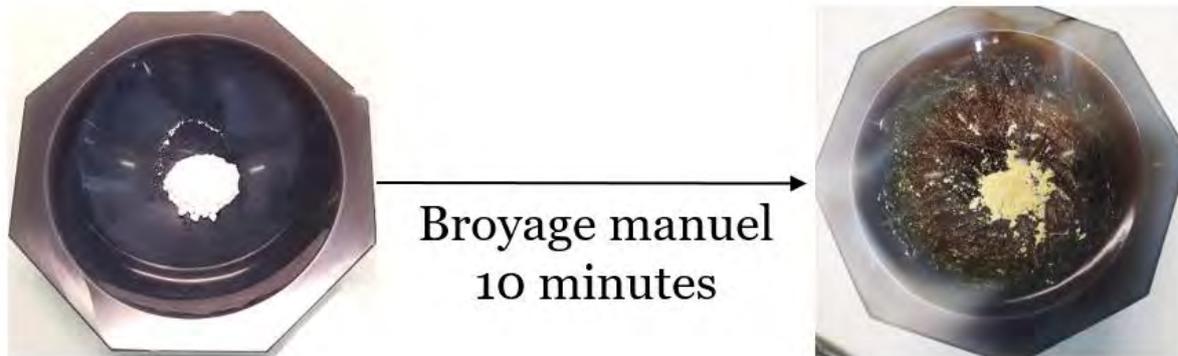


Figure 1 Photographie de poudres de précurseurs de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  avant et après broyage manuel dans un bol en agate et diffractogrammes de rayons X obtenus sur poudres de précurseurs mélangés puis broyés pendant 10 minutes.

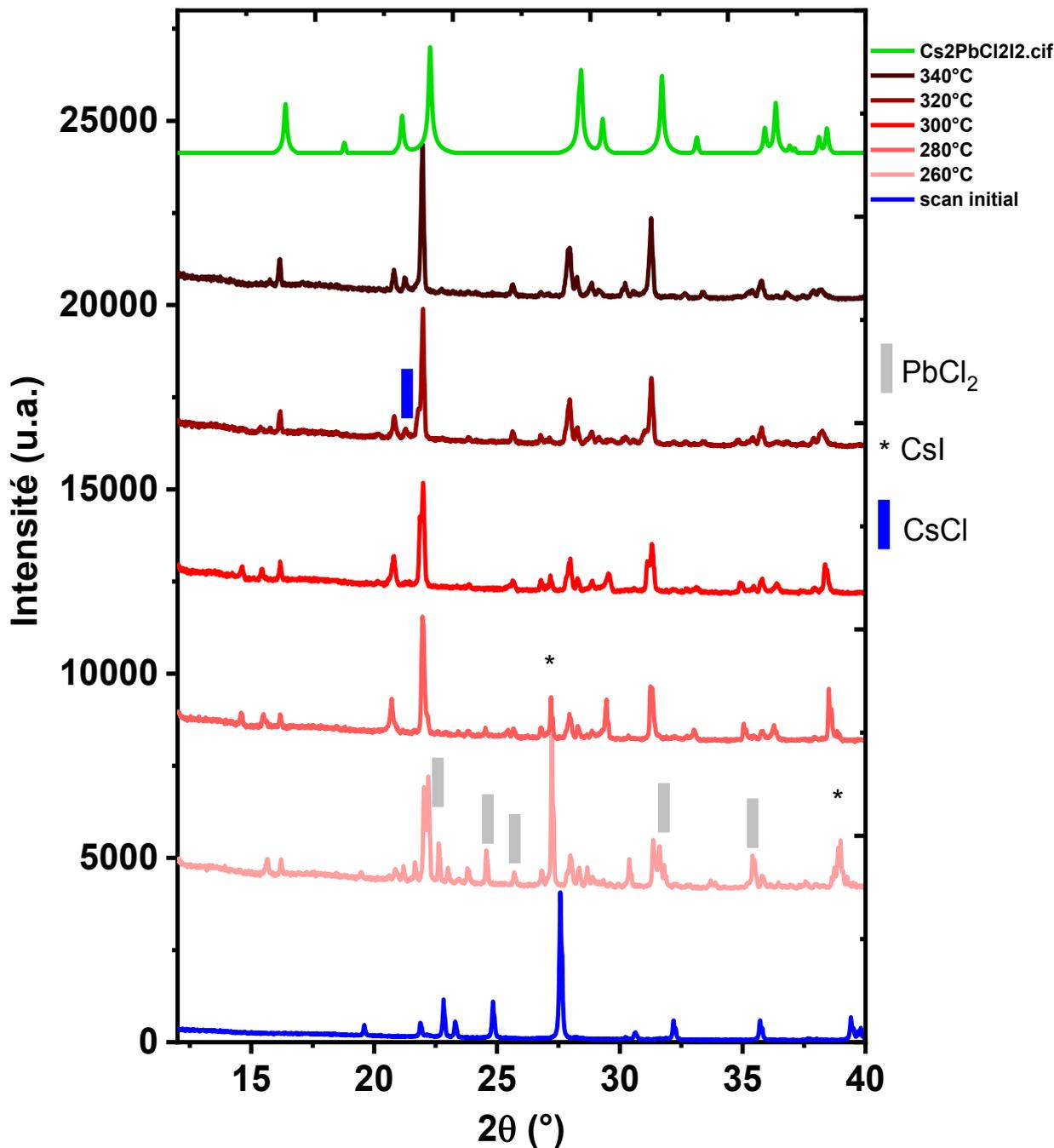


Figure 2 Diffractogrammes des rayons X en température d'un échantillon de CsI et PbCl<sub>2</sub> broyé en proportions stœchiométriques afin d'obtenir la phase 2D.

La réaction s'amorce aux alentours de 280°C. Avant cette température, les pics des précurseurs sont encore très visibles sur le diffractogramme (Voir Figure 2). Les pics correspondant à des précurseurs disparaissent complètement au-delà de 300°C. Après réaction à une température supérieure à 300°C, certains pics des précurseurs réapparaissent. Les pics supplémentaires sont

---

attribués à  $\text{PbI}_2$  et  $\text{CsCl}$ . Etant donné la grande réactivité de ces composés, il n'est pas étonnant d'observer la formation de ces espèces. De plus l'iodure de plomb (II) apparaît lors de la dégradation du composé. La température de  $340^\circ\text{C}$  est donc inférieure à la température de fusion des précurseurs et permet la réaction pour former la phase « 2D ». Ce choix de température semble donc judicieux pour l'obtention de la phase  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ . Dans un second temps, pour confirmer ces observations obtenues par DRX en température, différentes températures de traitement thermique ont été testées en prenant soin de rester bien en-dessous de  $400^\circ\text{C}$  afin de conserver la stœchiométrie visée. Les diffractogrammes obtenus sur les poudres sont présentés Figure 3 (en haut). La disparition des pics correspondant aux précurseurs au profit des pics de la phase théorique recherchée (en vert en dessous), est observée pour une température minimale de  $350^\circ\text{C}$ . Les échantillons traités à  $80$ ,  $180$  et  $250^\circ\text{C}$  pendant 24 heures montrent de nombreux pics correspondants à la présence des précurseurs, comme observé précédemment. L'échantillon traité à  $350^\circ\text{C}$  montre un diffractogramme très proche de celui recherché (en vert), même si certains pics de précurseurs peuvent encore être observés, tels que l'iodure de césium à  $27,7^\circ$  et le chlorure de césium à  $21,5^\circ$ . Par la suite, différentes durées de traitement thermique ont été testées, (voir Figure 3 en bas). Une durée de 12 heures a ainsi été déterminée comme suffisante pour former la phase « 2D ». L'échantillon traité 12h à  $350^\circ\text{C}$  a ensuite été traité à nouveau à la même température pendant 6 heures. Cette procédure a été reproduite une seconde fois. La réapparition de plusieurs pics de diffraction attribués aux précurseurs, comme l'iodure de césium (pic à  $27,7^\circ$ ) et le chlorure de plomb (pic à  $30,7^\circ$ ) est observée. L'augmentation de la durée du traitement ne permet donc pas de faire disparaître les impuretés présentes en proportions minoritaires dans le mélange. Au-delà de 12 heures de traitement, des précurseurs réapparaissent. De ces premiers résultats, il apparaît que le traitement thermique a un effet bénéfique mais limité sur la synthèse de la phase « 2D ». Un faible temps de traitement à une température supérieure à  $300^\circ\text{C}$  est préférable pour convertir au mieux les précurseurs et former la phase « 2D ». Toutefois, un traitement thermique prolongé au-delà de 12 heures à  $350^\circ\text{C}$  fait réapparaître les précurseurs. Précédemment, nous avons observé que la mise en contact par le broyage manuel effectué avant le traitement thermique peut favoriser la réactivité à l'état solide. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à la synthèse par broyage planétaire (ou mécanosynthèse) de la phase « 2D » pour simplifier la méthode de synthèse et d'améliorer la pureté de ce composé. Dans un second temps, cette alternative permettra également de favoriser la substitution élémentaire sur le site du plomb.

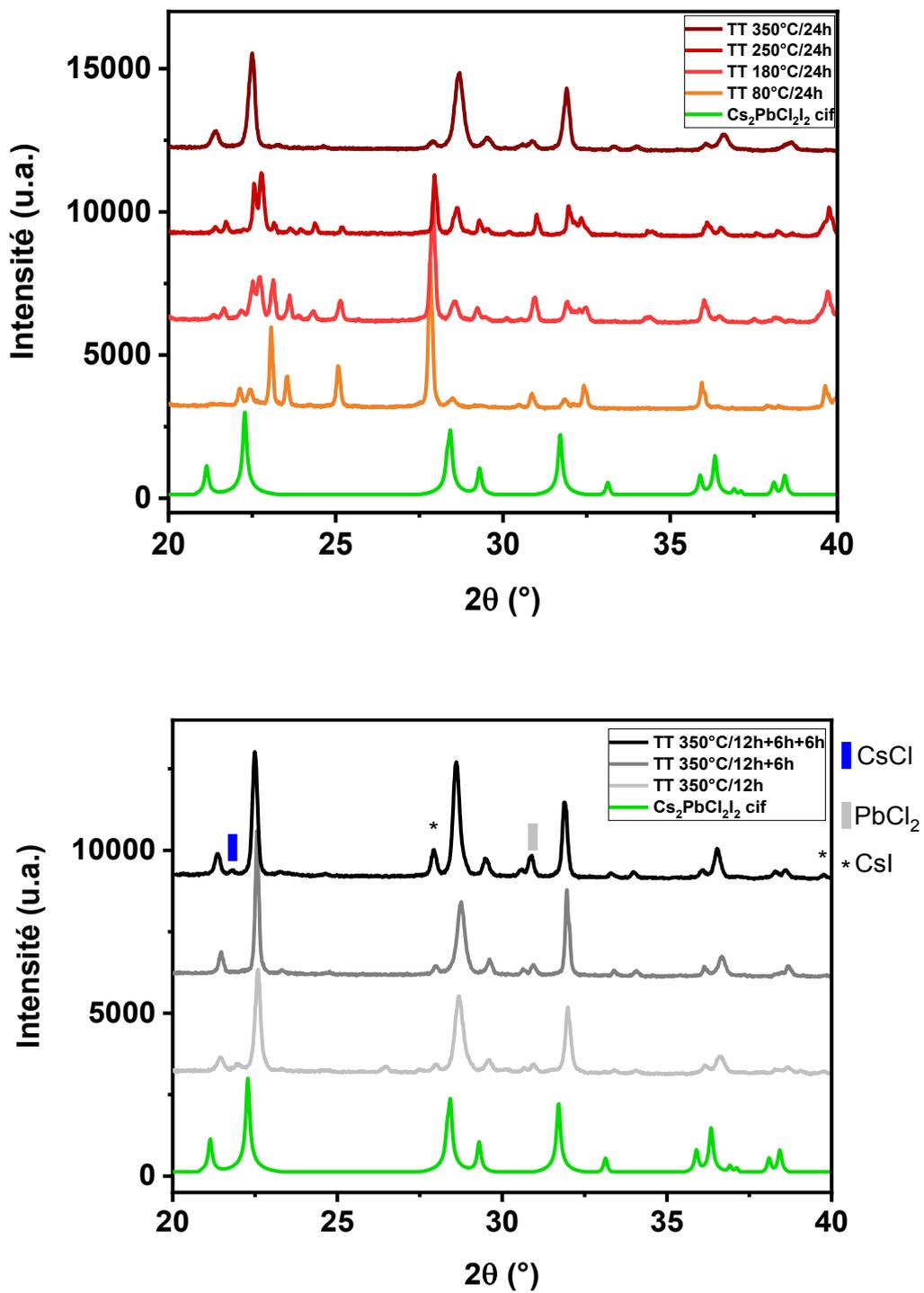


Figure 3 Diffractogrammes de rayons X de poudres de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  traités à différentes températures (en haut) et pour différents temps de traitement thermique (en bas).

## b) Mécanosynthèse par broyage planétaire

La mécanosynthèse a été décrite à de multiples reprises dans la littérature et permet d'obtenir des composés de type pérovskite par réaction en phase solide de précurseurs pulvérulents sans solvants [3]–[5]. La très bonne pureté des phases obtenues a été établie par ailleurs et a permis d'obtenir des rendements PCE améliorés par rapport aux cellules références préparées à partir des précurseurs directement solubilisés [6]. Après un bref broyage manuel durant 10 minutes dans un mortier-pilon afin d'homogénéiser le mélange, les précurseurs sont placés dans le bol de broyage en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Celui-ci est ensuite soumis à un broyage planétaire durant 2 heures à 350 rpm. Les diffractogrammes RX obtenus après mécanosynthèse sont tracés sur la Figure 4.

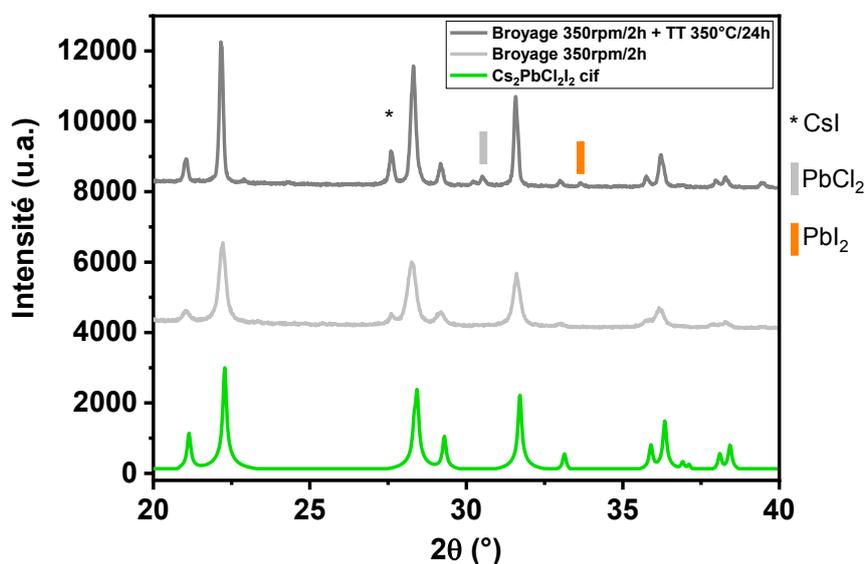


Figure 4 Diffractogrammes aux RX d'un échantillon préparé par un mélange de CsI et PbCl<sub>2</sub> broyé au broyeur planétaire puis traité à 350°C/24h sous air.

La phase « 2D » est ainsi synthétisée, un seul pic supplémentaire correspondant à l'iodure de Césium à 27,7° est à noter. Par la suite, cet échantillon a été soumis à un traitement thermique similaire à ceux utilisés précédemment (durant 24h), entraînant la réapparition de précurseurs qui confirment les observations précédentes. Pour optimiser cette méthode, des modifications ont été apportées en procédant à plusieurs broyages successifs. Durant le broyage, il est fréquent qu'une partie de la poudre colle aux parois du bol de broyage. Celle-ci est donc moins soumise à la friction générée par les billes, ce qui peut entraîner des déviations dans la pureté du composé final. Il est donc nécessaire de récupérer cette partie de l'échantillon pour le remettre en contact

avec les billes de broyages au fond du bol. Entre les différentes répétitions de broyage d'une heure, la poudre a ainsi été récupérée dans un mortier, broyée manuellement durant 10 minutes, puis re-broyée pendant une heure au broyeur planétaire. Les diffractogrammes aux rayons X de poudres broyées 1, 2 et 3 fois sont observés sur la Figure 5.

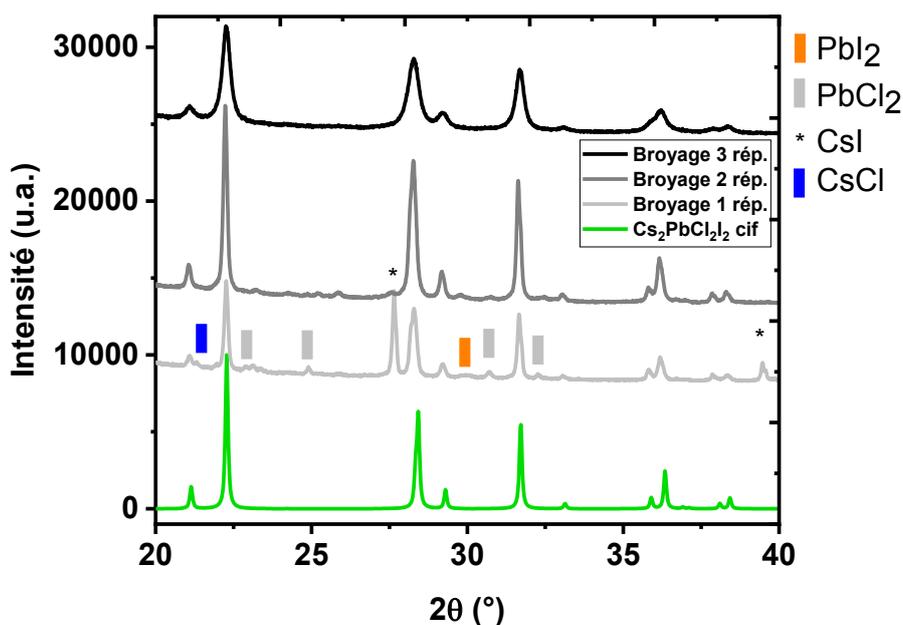


Figure 5 Diffractogrammes aux RX d'un mélange de CsI et  $\text{PbCl}_2$  broyé 3 fois successives au broyeur planétaire.

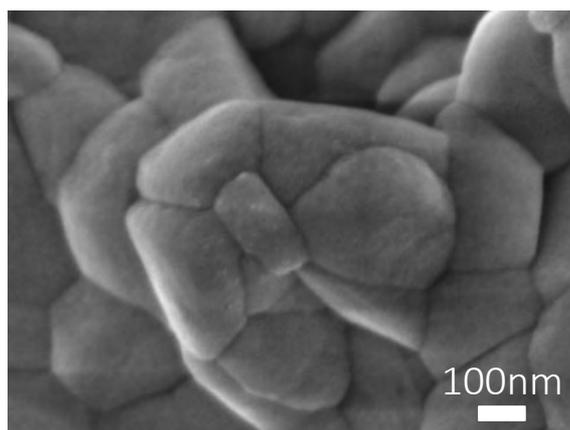


Figure 6 Image MEB de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  obtenue au broyage planétaire.

L'intensité des pics semble diminuer et s'élargir avec le temps de broyage, ce qui est corrélé à une diminution et une homogénéisation de la taille des particules pulvérulentes, déjà observées pour la synthèse de  $\text{CsPbI}_3$  par mécanosynthèse [7]. Après 3 broyages successifs d'une durée

d'une heure chacun (soit un total de trois heures), les pics des précurseurs ont totalement disparu. Les spectres obtenus par spectrométrie XPS pour la poudre de la phase « 2D » et pour les différents éléments sont montrés sur la Figure 7.

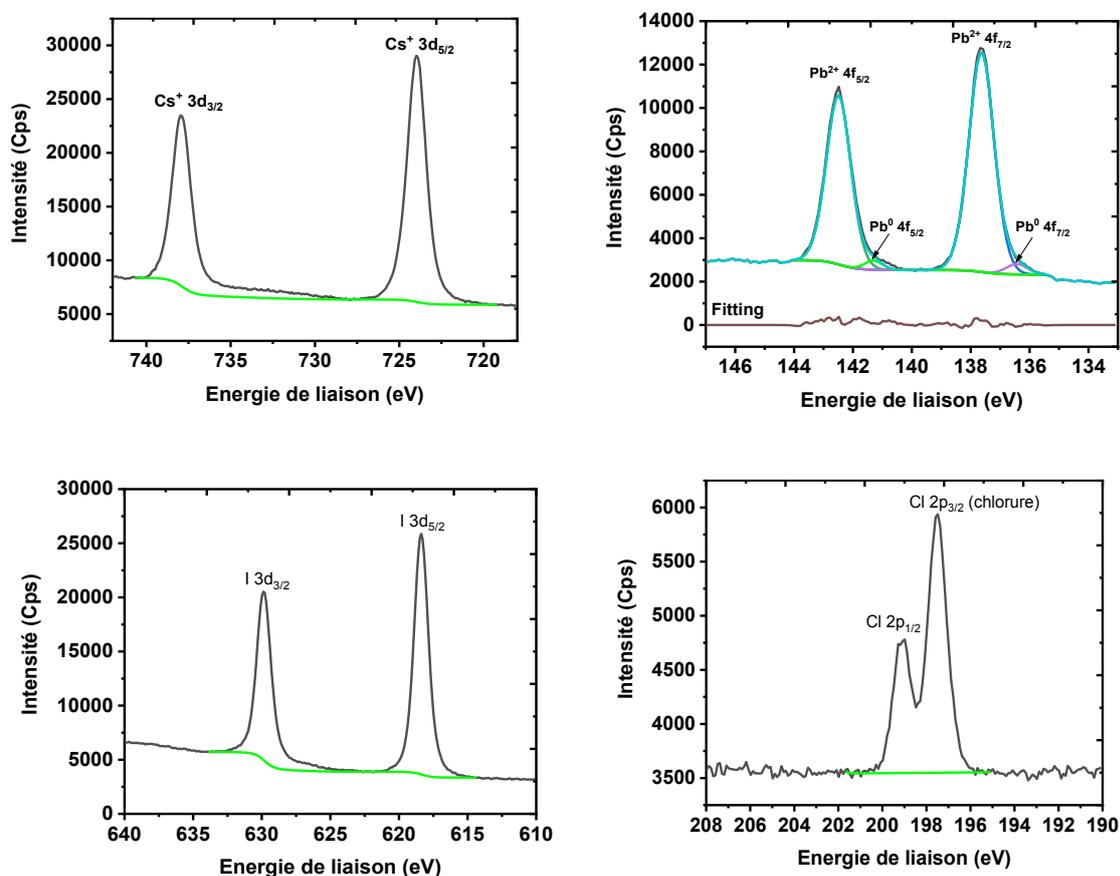


Figure 7 Spectres XPS obtenus sur la poudre de la phase 2D montrant les pics élémentaires caractéristiques de Cs, Pb, I, Cl.

L'analyse semi-quantitative montre une composition expérimentale de  $\text{Cs}_{2,31}\text{Pb}_{0,82}\text{Cl}_{1,67}\text{I}_{2,18}$ . D'autres travaux, portant sur l'analyse quantitative de pérovskites sous forme de monocristaux (d'une stœchiométrie précise et contrôlée), ont déjà montré des déviations lors de ce type d'analyses [8]. Cette technique portant sur la surface de l'échantillon (de quelques nm) ne sera donc utilisée que de manière qualitative et semi-quantitative pour déterminer les éléments présents et éventuellement leurs degrés d'oxydation, ainsi que les concentrations relatives des espèces présentes. Cette analyse nous renseigne sur la présence de plomb à l'état métallique en surface de l'échantillon et à hauteur d'environ 4% relativement à la quantité de plomb détecté. Un travail précédent a montré que la présence de plomb métallique induit des niveaux d'énergies supplémentaires au-dessus de la bande de valence [9]. Une réduction de ce  $\text{Pb}^0$  est également corrélée à une amélioration des propriétés de photoluminescence de films. Dans la littérature, il est également décrit que la concentration en plomb métallique est plus grande

dans le « bulk » du matériau qu'à sa surface (sous forme de films minces). Dans notre cas et comme nous travaillons sur des poudres, une plus grande part de plomb métallique devrait être observée par rapport aux films minces. Le vieillissement sur 30 jours de ces échantillons est mis en évidence sur la Figure 8.

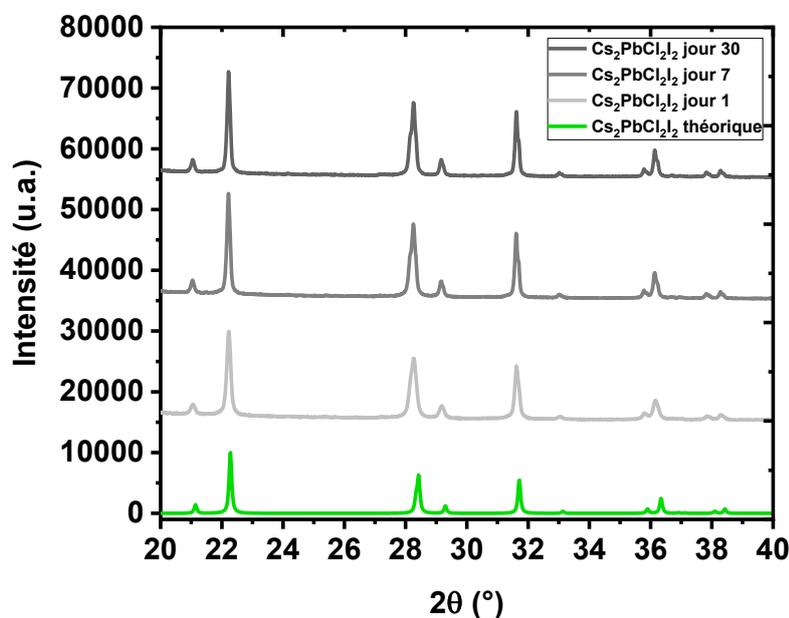


Figure 8 Diffractogrammes aux RX d'un échantillon de  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$  sur 30 jours.

La phase « 2D » est conservée dans les conditions ambiantes du laboratoire ( $20^\circ\text{C}$  / 30-50% HR) et n'a pas évolué significativement après 30 jours pour reformer les précurseurs. En revanche, la largeur à mi-hauteur des pics diminue avec le temps. La mécanosynthèse étant un procédé plaçant l'échantillon dans des conditions extrêmes par projection des billes sur les parois du bol, il est connu que ce procédé génère de fortes contraintes dans l'échantillon qui peuvent se relaxer avec le temps. Il a été établi que les forces mécaniques mises en jeu dans cette méthode de synthèse renforcent les propriétés de stabilité thermique de la phase  $\text{MAPbI}_3$ , justifiant par la même la forte influence des contraintes sur la stabilité des structures de type pérovskite [10]. A partir des diffractogrammes observés sur la Figure 8, il est possible de calculer les intensités et largeurs à mi-hauteur relatives sur ces échantillons entre le jour de synthèse et 7 jours plus tard. En se basant uniquement sur le pic principal situé à  $22^\circ$  pour le plan (110) les rapports suivants sont obtenus :  $I_7/I_0 = 1,18$  et  $H_{m7}/H_{m0} = 0,71$ . Après 7 jours de vieillissement à l'air, l'intensité du pic principal augmente de 20% et sa largeur à mi-hauteur diminue de près de 30%, suggérant un changement de microstructure. Bien que l'échantillon soit stable sous air, la méthode de synthèse utilisée introduit donc bien des contraintes dans le matériau qui tendent à se relaxer

---

avec le temps. L'observation de contraintes introduites lors de la mécanosynthèse nous renseigne sur l'énergie conséquente générée lors de la synthèse. Il sera donc également possible d'observer des changements structuraux en effectuant des substitutions sur cette structure par mécanosynthèse.

## Annexe 2 – Optimisation de dépôts de films minces de $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ et influence du traitement des substrats sur la qualité des films

### a) Optimisation de dépôts sans traitement UV-Ozone du substrat

Afin de simplifier la lecture des résultats, les expériences présentées dans cette partie comporteront les paramètres fixes suivants (sauf précisé) :

<b>Substrat</b>	ITO 3x3cm Lavage aux ultrasons pendant 15 minutes dans l'acétone puis dans l'éthanol Pas de traitement UV-O appliqué
<b>Solution</b>	$\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ à 0,6M dans le DMSO 100 $\mu\text{L}$ déposés à température ambiante
<b>Spin-coating</b>	Dépôt en une étape sans anti-solvant Conditions ambiantes sous air (20°C/20-40% HR) Spin-coating à 3000 rpm / 30 s – Accélération 1000 rpm/s Traitement thermique à 100°C/1 heure

La Figure 9 montre l'état de surface de différents dépôts réalisés par *spin-coating* et traités séparément à différentes températures après dépôt. Il est difficile de dégager une tendance nette, même si l'on observe une diminution de la présence de gros cristaux lorsque la température augmente. De gros amas restent cependant présents à 300°C comme observé sur l'image correspondante.

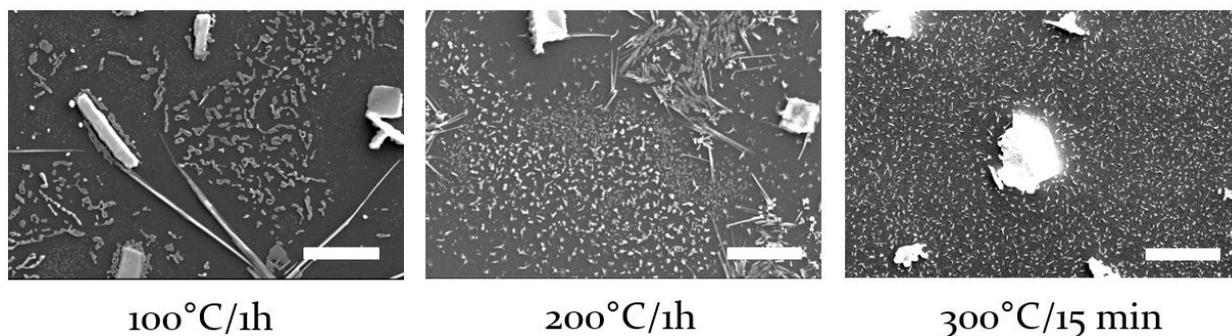
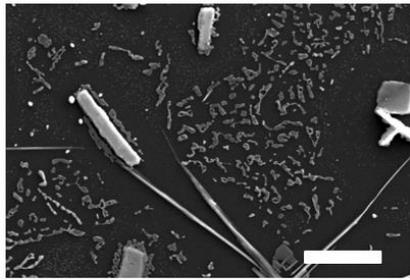
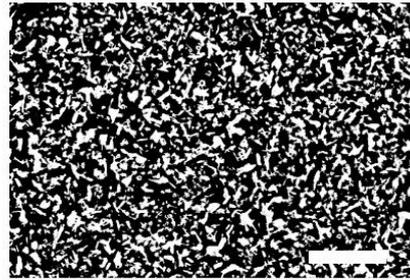


Figure 9 Images MEB de dépôts de la phase 2D en fonction de la température et du temps de recuit (barre : 20  $\mu\text{m}$ ).

L'évolution de la microstructure en fonction de l'utilisation ou non d'un anti-solvant est montrée à la Figure 10.



Sans anti-solvant



120µL Chlorobenzène  
Introduit à 20s

Figure 10 Dépôts de la phase « 2D » avec et sans introduction d'anti-solvant observés au MEB (barre : 20 µm).

Les deux échantillons sont traités à 100°C pendant 1 heure. L'introduction d'anti-solvant apolaire comme le chlorobenzène à 10 secondes de la fin du procédé de *spin-coating* homogénéise le dépôt et empêche la formation de gros amas. Cependant, le recouvrement obtenu n'est pas satisfaisant et le dépôt n'est pas compact. L'utilisation d'anti-solvant (ou non solvant) est largement répandue dans la littérature [11]–[13]. Cette technique consiste à introduire pendant l'étape de *spin-coating*, un solvant dans lequel la phase déposée est très peu soluble. L'anti-solvant doit également être miscible avec le solvant de la phase, afin de le capter lorsqu'il est introduit sur le film liquide et d'initier la cristallisation d'un film dit « intermédiaire ». Un post-traitement thermique rapide est généralement réalisé durant quelques dizaines de minutes, typiquement à 100°C durant 20 minutes. Cette technique permet d'améliorer la reproductibilité ainsi que la qualité du film en augmentant la taille de grains [14]. Dans notre système, bien qu'une homogénéité supérieure soit observée avec l'utilisation d'anti-solvant, le film est loin d'être compact et totalement recouvrant. Enfin, afin de garder un maximum de matière sur le substrat, l'accélération a été réduite à 250 rpm/s et différentes vitesses de *spin-coating* ont été étudiées (Voir Figure 11). Des effets de bords sont observés sur les substrats déposés à 1000 et 2000 rpm tandis que l'échantillon fabriqué à 6000 rpm semble plus homogène. L'étude de ces dépôts montre que plus la vitesse est lente, plus le dépôt est épais. Dans tous les cas, une faible compacité et une croissance sous forme de vermicelle est observée, rendant le dépôt très peu homogène et non intégrable dans un dispositif optoélectronique.

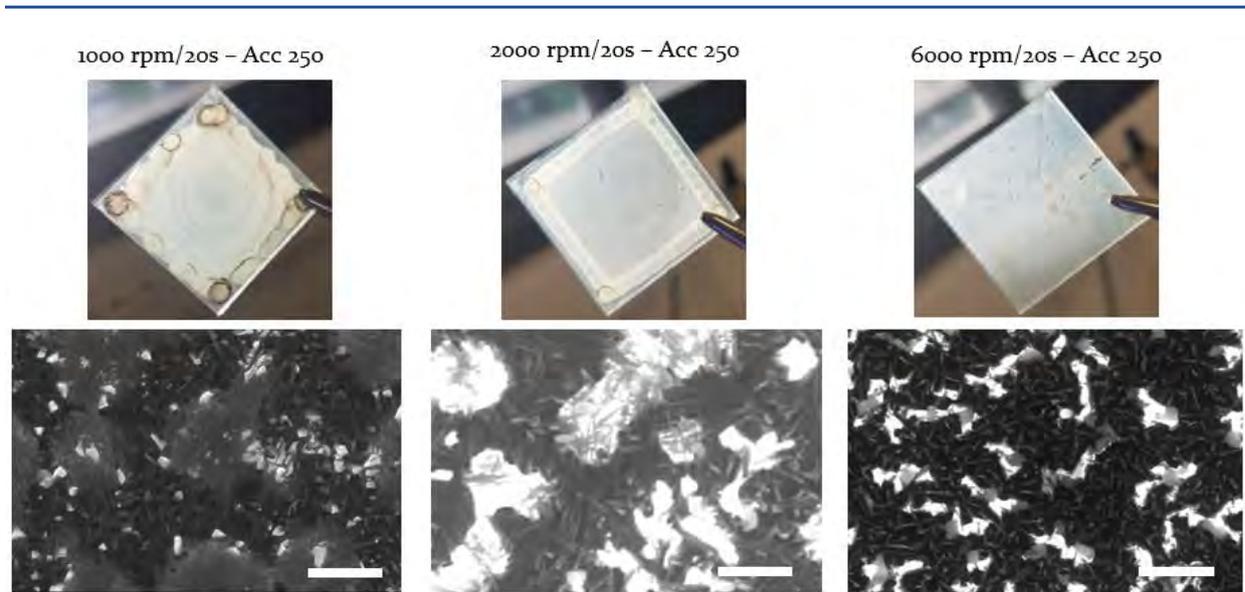


Figure 11 Evolution de la microstructure du dépôt de la phase 2D en fonction de la vitesse de spin-coating et à accélération plus faible de 250 rpm/s (barre d'échelle : 5  $\mu\text{m}$ ).

Un test combinant une faible vitesse de rotation (permettant de garder une bonne quantité de matière sur le substrat) et l'ajout d'un anti-solvant durant la rotation (permettant d'homogénéiser le dépôt) a donc été réalisé afin d'optimiser l'aspect du dépôt. Le résultat de cette expérience est représenté sur la Figure 12. Bien que le dépôt soit bien recouvrant par endroit, l'introduction d'anti-solvant à faible vitesse décolle la couche de phase « 2D » dans son sillon, donnant au final un film non recouvrant.

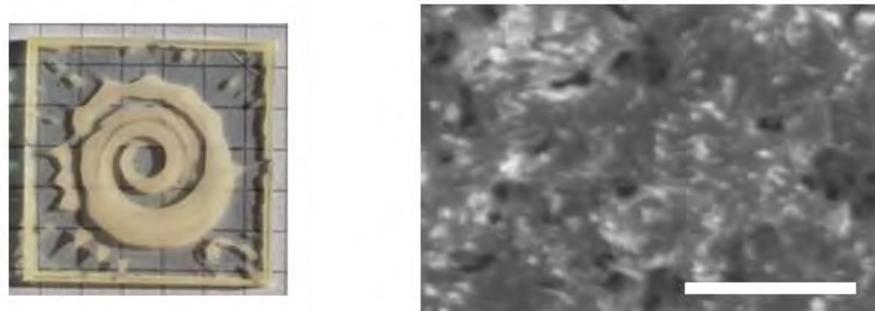


Figure 12 Photographie et image MEB obtenus pour la phase 2D en utilisant une faible vitesse de rotation de 1000 rpm avec une accélération de 250 rpm/s et un anti-solvant introduit à 10 s de la fin de la rotation (barre d'échelle : 5  $\mu\text{m}$ ).

De ces premières optimisations, il apparaît que l'obtention de films minces soit dépendant de plusieurs paramètres complémentaires et nécessite des précautions particulières. Si l'un des nombreux paramètres d'optimisation n'est pas scrupuleusement respecté, un film mince de qualité sera très compliqué à obtenir. Malgré l'optimisation des paramètres expérimentaux tels que la vitesse, l'anti-solvant et le traitement thermique, les films minces obtenus présentent une microstructure trop peu recouvrante et peu compacte pour l'application visée. L'utilisation d'un dispositif activateur de substrat comme l'UV-Ozone (ou le Plasma  $\text{O}_2$ ) est systématiquement

reportée par les auteurs dans la littérature pour l'obtention de couches minces et la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Sans affecter ni la cristallinité ni la morphologie des dépôts, il permet bien souvent d'augmenter le recouvrement et les performances des dispositifs [15]–[17]. Les faibles recouvrements obtenus lors du dépôt de couches minces présentées dans cette partie proviennent donc probablement de l'omission de cette étape de préparation des substrats, ainsi que de la taille des substrats utilisés (3 x 3 cm), bien trop grande devant la taille généralement utilisée dans la littérature pour ce type de dépôts (~ 1 x 1 cm). Nous avons donc analysé l'effet d'un stérilisateur UV-C utilisant une technologie proche de la génération d'Ozone, afin d'activer le substrat. La taille de substrat a également été réduite de 9 cm<sup>2</sup> à 1 cm<sup>2</sup> lors de cette étude (1 x 1 cm).

### b) Optimisation de dépôts avec traitement UV-C stérilisant du substrat

Le dispositif UV-C utilisé pour activer les substrats dans cette partie est un appareil de stérilisation « Security Knight Q3 » permettant d'éliminer les microbes et les bactéries pour des effets personnels de la vie courante. Son utilisation est destinée au grand public et il est à différencier des UV-Ozone industriel vendus par des compagnies spécialisées. Cet appareil exploite une lampe UV-C disposé dans le fond d'une enceinte fermée. Une mesure de l'angle de contact moyen d'une goutte d'eau de 3 µL déposée à 10 mm du substrat à l'aide d'une seringue électronique pour un substrat non-traité puis traité avec cet appareil, est visible Figure 13.

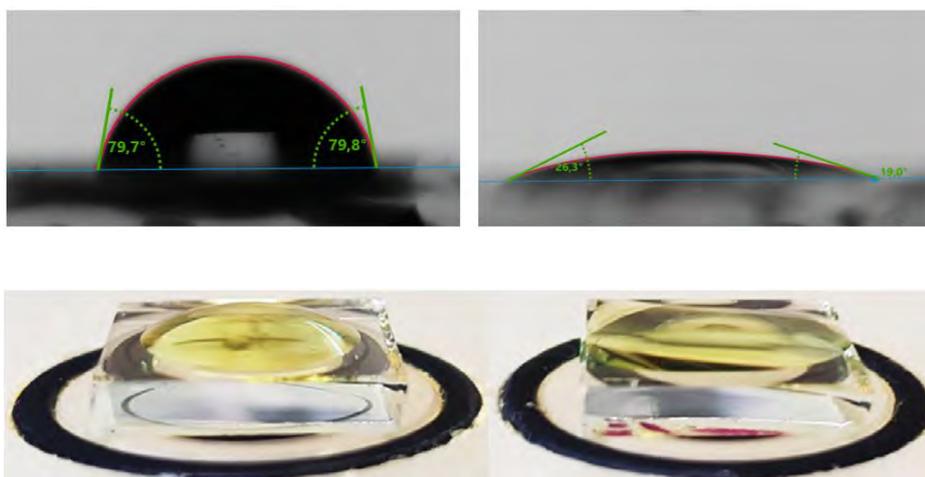


Figure 13 Mesures d'angles de contact de goutte au goniomètre sur un substrat de FTO sans (à gauche) et avec (à droite) un traitement UV-C.

Un traitement de 25 minutes à l'UV-Ozone permet de faire passer l'angle de contact d'une goutte d'eau sur un substrat de FTO d'environ 80° (faible mouillabilité) à environ 20° (bonne

mouillabilité). Un tel changement va permettre de conserver un film mince liquide homogène lors de la mise en rotation par *spin-coating*. L'effet du temps de traitement UV-C sur l'angle de contact est observé sur la Figure 14.

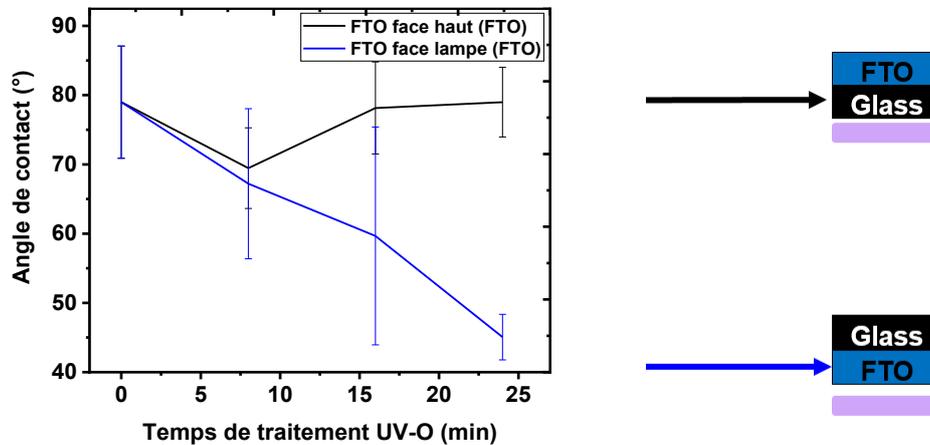


Figure 14 Evolution de l'angle de contact de goutte sur FTO en fonction du temps de traitement UV-Ozone et en fonction de l'orientation du substrat par rapport à la lampe UV-C.

Comme la lampe est située au fond de l'enceinte, deux études sont réalisées, l'une en plaçant le FTO face à la lampe (vers le bas) et l'autre en plaçant le FTO vers le haut de l'enceinte. Lorsque le substrat est placé face à la lampe, 25 minutes de traitement suffisent à changer significativement l'angle de contact de goutte. En revanche, lorsque le substrat est placé à l'envers par rapport à la lampe, l'effet sur la mouillabilité du substrat est beaucoup moins prononcé. Il semblerait donc que ce dispositif UV-C ne soit efficace que lorsque la lampe est placée face au substrat à traiter.

Le changement d'angle de contact de goutte obtenu sur un substrat après dépôt de la solution de la phase « 2D » est montré sur la Figure 15. La photographie du film et l'image MEB correspondante sans (à gauche) et avec (à droite) traitement UV-C montrent une nette différence lorsque le substrat est traité. La mouillabilité d'un même volume déposé sur la plaque de FTO est différente et a également un fort impact sur la microstructure finale. Lorsque le substrat n'est pas traité, le *spin-coating* éjecte la majorité de la solution de pérovskite déposée et le film résultant ne recouvre que partiellement et très localement le substrat. En revanche, lorsque le substrat a été activé, un dépôt homogène de couleur verdâtre est observé sur le substrat, correspondant à un film bien plus homogène de la même phase, avec toutefois des inhomogénéités encore présentes.

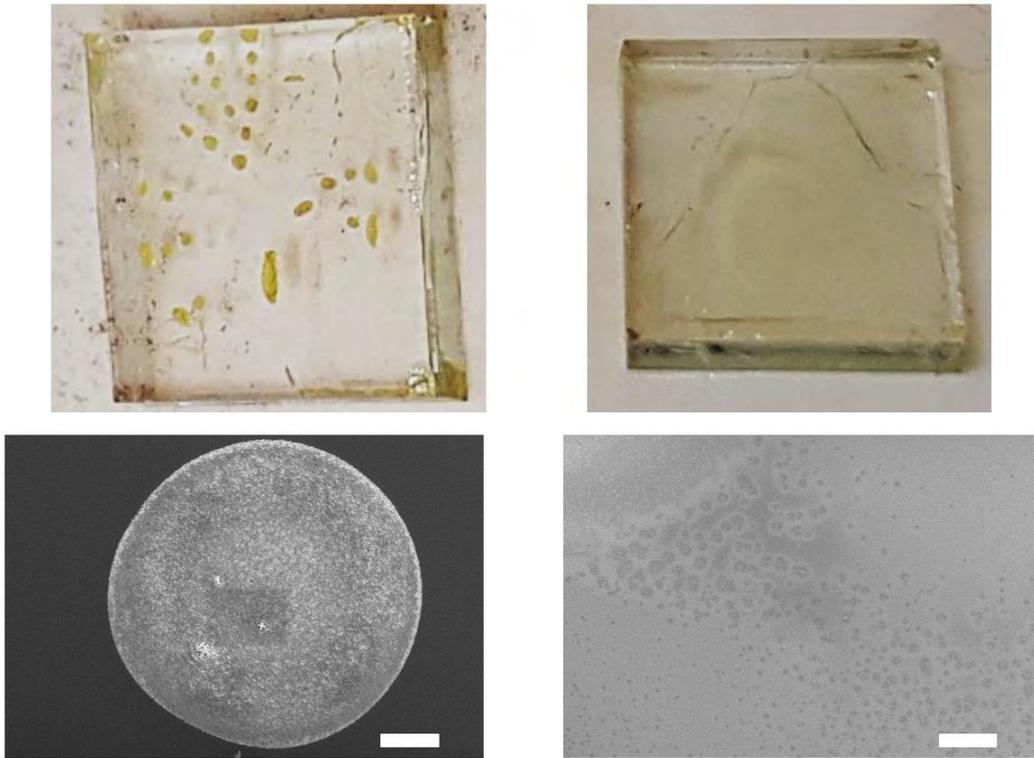


Figure 15 Photographies (en haut) et images MEB (en bas) de dépôt de phase 2D sur un substrat de FTO non-traité (gauche) et traité (droite) avec l'UV-Ozone (barre = 100 µm).

Enfin, la couche mince de phase « 2D » déposée sur un substrat de FTO/SnO<sub>2</sub> avec un substrat traité à l'aide d'un dispositif UV-Ozone industriel est observable sur la Figure 16.

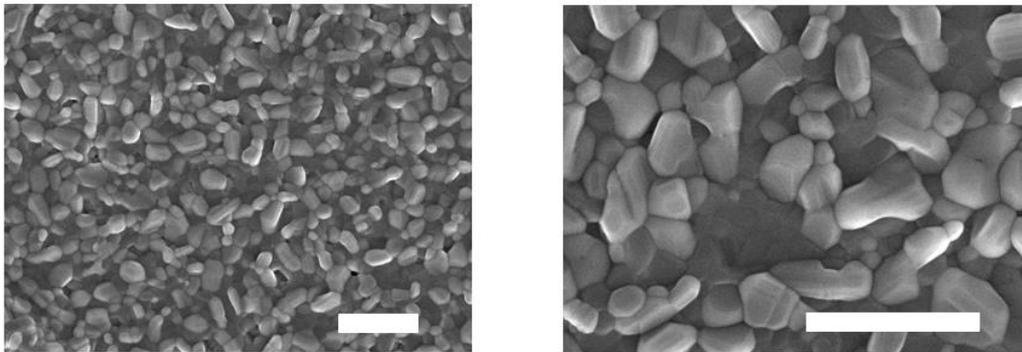


Figure 16 Images MEB de films minces de la phase 2D déposée sur FTO/SnO<sub>2</sub> avec un traitement UV-Ozone au préalable (barre = 1 µm).

Le recouvrement de la couche est total et aucun trou n'est visible à cette échelle. Les grains sont en contacts les uns avec les autres avec une taille de l'ordre de la centaine de nanomètres. Comme décrit dans la littérature, l'utilisation d'un dispositif UV-Ozone permet d'éliminer les espèces organiques adhérentes à la surface et de modifier les terminaisons de surface pour augmenter la mouillabilité du substrat. Concrètement, la génération d'espèces radicalaires oxygénées très réactives entraîne une modification de la chimie en surface et change les

---

terminaisons Sn-O du FTO en Sn-OH. Ce traitement provoque un meilleur étalement du liquide qui modifie l'interface substrat/pérovskite. Une meilleure adhésion de la couche est obtenue lors du procédé de *spin-coating*. Dans une autre mesure, ce phénomène réduit le taux de défauts présents aux interfaces sans modifier les propriétés du matériau lui-même, diminue les recombinaisons à l'interface et permet d'augmenter le courant collecté aux électrodes sur les cellules solaires [15]. Il apparaît donc que pour notre système, la préparation de substrats par traitement UV-Ozone nous permette d'obtenir des dépôts plus homogènes, avec un bon recouvrement et une microstructure adaptée à un dispositif photovoltaïque. Par la suite, les substrats seront systématiquement soumis à un traitement UV-Ozone de 25 minutes (après lavage chimique dans l'acétone et l'éthanol), à l'aide d'un équipement industriel de type UV-Ozone Cleaner de chez Ossila. La fabrication de la phase « 2D » sous forme de poudres ainsi que de films minces compacts est donc désormais possible. Ces paramètres vont être utilisés systématiquement afin de déposer les matériaux de composition  $\text{Cs}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_2\text{I}_2$  sous forme de couches minces.

---

## Références

- [1] J. Li *et al.*, « Air-Stable Direct Bandgap Perovskite Semiconductors: All-Inorganic Tin-Based Heteroleptic Halides  $A_x SnCl_y I_z$  ( $A = Cs, Rb$ ) », *Chemistry of Materials*, vol. 30, n° 14, Art. n° 14, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8bo2232.
- [2] J. Li *et al.*, «  $Cs_2 PbI_2 Cl_2$ , All-Inorganic Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Mixed Halide Perovskite with Optoelectronic Response », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n° 35, Art. n° 35, sept. 2018, doi: 10.1021/jacs.8bo6046.
- [3] P. Pal, S. Saha, A. Banik, A. Sarkar, et K. Biswas, « All-Solid-State Mechanochemical Synthesis and Post-Synthetic Transformation of Inorganic Perovskite-type Halides », *Chemistry - A European Journal*, vol. 24, n° 8, p. 1811-1815, févr. 2018, doi: 10.1002/chem.201705682.
- [4] Z.-Y. Zhu *et al.*, « Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of Composition-Tunable Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, n° 7, p. 1610-1614, avr. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b00431.
- [5] P. Sadhukhan *et al.*, « Solvent-Free Solid-State Synthesis of High Yield Mixed Halide Perovskites for Easily Tunable Composition and Band Gap », *Crystal Growth & Design*, vol. 18, n° 6, p. 3428-3432, juin 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.8bo0137.
- [6] D. Prochowicz, M. Franckevičius, A. M. Cieślak, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, et J. Lewiński, « Mechanochemical Synthesis of the hybrid perovskite  $CH_3NH_3PbI_3$ : characterization and the corresponding solar cell efficiency », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 41, p. 20772-20777, oct. 2015, doi: 10.1039/C5TA04904K.
- [7] E. Aleksanyan, A. Aprahamian, A. S. Mukasyan, V. Harutyunyan, et K. V. Manukyan, « Mechanisms of mechanochemical synthesis of cesium lead halides: pathways toward stabilization of  $\alpha$ - $CsPbI_3$  », *J Mater Sci*, vol. 55, n° 20, p. 8665-8678, juill. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04617-3.
- [8] R. T. Haasch, E. Breckenfeld, et L. W. Martin, « Single Crystal Perovskites Analyzed Using X-ray Photoelectron Spectroscopy: 1.  $SrTiO_3(001)$  », *Surface Science Spectra*, vol. 21, n° 1, p. 87-94, déc. 2014, doi: 10.1116/11.20140901.
- [9] G. Sadoughi *et al.*, « Observation and Mediation of the Presence of Metallic Lead in Organic–Inorganic Perovskite Films », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 24, p. 13440-13444, juin 2015, doi: 10.1021/acsami.5b02237.
- [10] D. Ding *et al.*, « Effect of mechanical forces on thermal stability reinforcement for lead based perovskite materials », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 2, p. 540-548, janv. 2019, doi: 10.1039/C8TA08868C.
- [11] M. Saliba *et al.*, « How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n–i–p) and Inverted (p–i–n) Architectures », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 13, p. 4193-4201, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8bo0136.
- [12] C. Dong, X. Han, Y. Zhao, J. Li, L. Chang, et W. Zhao, « A Green Anti-Solvent Process for High Performance Carbon-Based  $CsPbI_2 Br$  All-Inorganic Perovskite Solar Cell », *Solar RRL*, vol. 2, n° 9, p. 1800139, sept. 2018, doi: 10.1002/solr.201800139.
- [13] M. Konstantakou, D. Perganti, P. Falaras, et T. Stergiopoulos, « Anti-Solvent Crystallization Strategies for Highly Efficient Perovskite Solar Cells », *Crystals*, vol. 7, n° 10, p. 291, sept. 2017, doi: 10.3390/cryst7100291.
- [14] K. Wang *et al.*, « Precise Nucleation Regulation and Defect Passivation for Highly Efficient and Stable Carbon-Based  $CsPbI_2Br$  Perovskite Solar Cells », p. 10.
- [15] P. F. Méndez, S. K. M. Muhammed, E. M. Barea, S. Masi, et I. Mora-Seró, « Analysis of the UV–Ozone-Treated  $SnO_2$  Electron Transporting Layer in Planar Perovskite Solar Cells for High Performance and Reduced Hysteresis », *Solar RRL*, vol. 3, n° 9, p. 1900191, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/solr.201900191>.

- 
- [16] Z. Wang *et al.*, « Enhanced performance of perovskite solar cells by ultraviolet-ozone treatment of mesoporous TiO<sub>2</sub> », *Applied Surface Science*, vol. 436, p. 596-602, avr. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.085.
- [17] S. Kim, H. V. Quy, H. W. Choi, et C. W. Bark, « Effect of UV-Light Treatment on Efficiency of Perovskite Solar Cells (PSCs) », *Energies*, vol. 13, n° 5, Art. n° 5, janv. 2020, doi: 10.3390/en13051069.



---

## Abstract

The objective of the thesis is to develop an efficient and stable 3<sup>rd</sup> generation photovoltaic material based on all-inorganic halide perovskite with 2D phase addition.

In Chapter 1, a state of the art on halide perovskite is presented, with an emphasis on 100% inorganic phases exhibiting interesting properties for photovoltaic applications. Different stabilization routes are discussed, in particular by cationic substitution and reduction of the structural dimension.

Chapter 2 describes the synthetic methods used to obtain materials in the form of powders, single crystals and thin films, as well as the (micro-)structural and physical characterization techniques used to determine their properties.

In Chapter 3, the Ruddlesden-Popper Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>I<sub>2</sub> phase, described in 2018 by Li and colleagues, is specifically investigated due to its "2D" structure. Obtaining this phase in the powder form was facilitated and preparations of thin films and single crystals were developed during this work. Subsequently, cationic substitutions, at the lead site, also made it possible to modify the microstructural and optoelectronic properties. The integration of this new "2D" structure, derived from perovskite structure, into a solar cell has been studied.

In chapter 4, the thin films (trans-)formations of so-called "3D" perovskites, with stoichiometries CsPbI<sub>3</sub> and CsPbI<sub>2</sub>Br, were analyzed in detail by *in-situ* X-ray diffraction. The black phase was highlighted just after the first spin-coating step, at room temperature. Two phase transitions could be characterized on the rise (up to 320 °C) and on the way down. The presence of the "2D" phase increases the stability of the black phase of the 3D form. A "flash" heat treatment in air improves film quality and the influence of the "2D" phase on thin film stresses is discussed.

Finally in chapter 5, the optimization carried out on thin film deposition of a mixture of 3D and 2D all-inorganic mix is presented. A nitrogen flow deposition process results in more homogeneous and compact thin films. Various dopings aiming at replacing lead in films and improving morphology to obtain better performance have been carried out. The stability of the films thus obtained is discussed. These compounds, integrated into photovoltaic devices prepared at the XLIM laboratory in Limoges, do not make it possible to increase the conversion yields of 3D cells alone but show a great impact on the stability of the black "3D" phase. A study of film texturing and micro-strains allows us to complete the information on thin layers of perovskites.

---

---

## Résumé de thèse

L'objectif des travaux de thèse est de développer un matériau photovoltaïque de 3<sup>e</sup> génération à base de pérovskites halogénées inorganiques qui soit plus stable et plus efficace.

Dans le chapitre 1, un état de l'art sur les pérovskites halogénées est présenté, en mettant l'accent sur les phases 100% inorganiques présentant des propriétés intéressantes pour des applications photovoltaïques. Différentes voies de stabilisation sont discutées, notamment par la substitution cationique et la réduction de la dimension structurale.

Le chapitre 2 décrit les méthodes de synthèse utilisées pour l'obtention des matériaux sous forme de poudres, monocristaux et films minces, ainsi que les techniques de caractérisation (micro-) structurales et physiques employées pour déterminer leurs propriétés.

Dans le chapitre 3, la phase de type Ruddlesden-Popper  $\text{Cs}_2\text{PbCl}_2\text{I}_2$ , mise au jour en 2018 par Li et ses collègues, fait l'objet d'une étude spécifique en raison de sa structure « 2D » originale. L'obtention sous la forme pulvérulente a été facilitée et les préparations de films minces et de monocristaux ont été développées au cours de ces travaux. Par la suite, des substitutions cationiques, sur le site du plomb, ont également permis de modifier les propriétés microstructurales et optoélectroniques.

Dans le chapitre 4, les (trans-)formations de films minces de pérovskites dites « 3D », de compositions  $\text{CsPbI}_3$  et  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ , ont été analysées en détails par diffraction des rayons X in-situ. La phase noire a été mise en évidence juste après la première étape de *spin-coating*, à l'ambiante. Deux transitions de phases ont pu être caractérisées à la montée (jusqu'à 320°C) et à la descente. La présence de la phase « 2D » permet d'accroître la stabilité de la phase noire de la forme 3D.

Enfin au chapitre 5, l'optimisation réalisée sur des dépôts de couches minces d'un mélange de formes 3D et 2D « tout inorganique » est présentée. Un procédé de dépôt sous flux d'azote permet d'obtenir des films minces plus homogènes et compacts. Différents dopages visant à remplacer le plomb dans les films et améliorer la morphologie pour obtenir de meilleures performances ont été réalisés. La stabilité des films ainsi obtenus est discutée. Ces composés, intégrés dans des dispositifs photovoltaïques préparés au laboratoire XLIM de Limoges, ne permettent pas d'augmenter les rendements de conversion des cellules 3D seules mais montrent leur impact sur la stabilité de la phase « 3D » noire. Enfin, une étude de la texture des films et des micro-contraintes permet de décrire les effets stabilisateurs de la phase noire.

---