



**République Algérienne Démocratique et
Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique
Université ABBES LAGHROUR
Khenchela
Faculté des Science de Technologies
Département de Science de la Matière**



Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat

LMD en physique

Option : Physique des matériaux

Présenter par :

Benhouria Samia

Thème :

**Elaboration et caractérisation des
couches mince cellule Solaire a base
perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$**

Devant le jury compose de :

Messai Amel	Prof	Université Abbès Laghrou Khenchela	Président
Djelloul Abdelkader	Prof	Université Abbès Laghrou Khenchela	Directeur de thèse
Aissani Linda	Prof	Université Abbès Laghrou Khenchela	Examineur
Khenchoul Salah	Prof	Université Abbès Larbi ben Mhidi Oum Elboughi	Examineur
Roguai Sabrina	Prof	Université Abbès Laghrou Khenchela	Examineur

2025/2026

Remerciement

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au professeur Abdelkader DJELLOUL mon directeur de thèse, pour son soutien constant, ses précieux conseils et sa vaste expérience tout au long de cette recherche.

Je remercie également professeure Linda AISSANI pour ses commentaires constructifs, son soutien technique et sa disponibilité constante. Ses contributions ont été essentielles à la réussite de cette thèse, et je lui suis profondément reconnaissant de son soutien.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du jury pour leur présence, leur gentillesse et leur engagement dans l'évaluation de ce travail et tiens à remercier sincèrement professeur Amel MESSAI, pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que professeur Salah KHANCHOUL, professeur Sabrina ROGVAI, pour avoir généreusement accepté de consacrer leur temps à l'évaluation de ce projet. Vos commentaires constructifs, vos précieux retours et vos précieuses suggestions ont grandement contribué à améliorer la qualité de ce travail et à élargir mes horizons. Votre expérience et vos commentaires judicieux sont une source d'inspiration et de motivation pour poursuivre dans cette voie. Je vous suis profondément reconnaissant d'avoir eu le privilège de bénéficier de votre évaluation.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Dr Radjhi Lamia et à lui exprimer ma profonde gratitude pour votre présence, vos conseils et votre soutien inestimable. Merci d'avoir rendu cette expérience enrichissante, tant sur le plan professionnel que personnel. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mes chers collègues(.) pour leur soutien, leur coopération et leur camaraderie tout au long de cette expérience

Mes remerciements les plus sincères vont à tous mes enseignants de l'université de Khenchela qui le près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail, notamment madame Sabrina IAICH, MCA à l'université de Khenchela, merci pour l'aide et le soutien.

Je tiens à remercier plus particulièrement tous mes collègues pour la bonne humeur et leur soutien

J'adresse également mes remerciements les plus profonds à ma famille, plus particulièrement à mes

*parents Abdelkader BENHOURLA, Mlika BOUTARFI, mon mari Ilyes BENZAIM, ma
sœur Hadjer BENHOURLA, mon frère Messoud BENHOURLA, mes enfants
Mohammed Ishak et Israa Zouleikha sans qui je n'aurais jamais pu arriver là
ou je suis , pour leur soutien tant moral que financier, la liberté qu'ils m'ont
toujours donnée, leur joie de vivre et leur courage.*

Je tiens à remercier à ma tante Farida BOUTARFI pour leur soutiene

SAMIA

Dédicaces

À mon cher père

Tu seras toujours mon modèle, mon soutien et ma fierté. Merci de m'avoir soutenu et je te suis infiniment reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi.

À ma chère mère,

Tu es la lumière qui illumine ma vie, ton amour et ta sagesse incarnés. Chaque jour, Ton amour et tes conseils me guident. Tu es mon pilier, mon soutien indéfectible, et je te suis infiniment reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi.

À mon frère et ma sœur, Messoud et Hadjar,

Vous êtes ma force et mon soutien; chacun de vous occupe une place particulière dans mon cœur. Que notre famille reste toujours forte et unie, malgré les épreuves et les tribulations.

À mon cher époux,

Ton amour est mon refuge et ma paix. Merci de m'avoir soutenu, contre vent et marées, alors que nous affrontons la vie ensemble. Tu es mon soutien.

À toute la famille

Votre soutien et votre présence sont un trésor précieux. Que l'unité et l'amour règnent dans notre famille.

À tous mes amis,

Merci pour votre amitié, votre amour et votre soutien. Vous êtes ma deuxième famille, et je suis reconnaissant pour chaque instant passé avec vous.

Abstract

Due to the excellent optoelectronic properties of the organic-inorganic hybrid perovskite halides $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, as well as their strong absorption and good charge carrier mobility, these characteristics make them an important candidate for environmental photocatalytic applications and optoelectronic photodetectors. In this work, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ thin films were prepared by spin deposition onto glass substrates and then thermally annealed to improve their crystallinity and morphology. The samples were characterized by XRD, UV- Vis, and SEM, revealing a well-defined cubic crystal structure and a band gap of 2.2 to 2.3 eV, suitable for absorption in the visible region of the solar spectrum. By photocatalysis, the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ layers were tested for the degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation. The results demonstrated efficient degradation of methylene blue, reaching 75% after a few hours of exposure. This behavior is attributed to the formation of electron- hole pairs under visible light, which react with oxygen and water to produce hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) and superoxide radicals ($\text{O}_2\bullet^-$), responsible for the oxidation of the dye.

Simultaneously, this material exhibits a well-organized crystalline structure and multivalent properties, enabling it to decompose organic pollutants in water and convert light into electrons. This composite displays multifunctionality, combining environmental photocatalysis and optical detection, based on hybrid halogen perovskites. This is due to its high light sensitivity and excellent photoelectric reproducibility.

Keywords: *perovskite, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, photodetectors, photocatalysis, methylene blue.*

ملخص

نظراً للخصائص الكهروضوئية الممتازة لهاليدات البيروفسكايت الهجينة العضوية-غير العضوية $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ، فضلاً عن امتصاصها القوي وحركية حاملات الشحنة الجيدة، تُعد هذه الخصائص مرشحاً هاماً لتطبيقات التحفيز الضوئي البيئي وكواشف الضوء الكهروضوئية. في هذه الدراسة، تم تحضير أغشية رقيقة من $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ بتقنية الترسيب الدوراني على ركائز زجاجية، ثم خضعت للمعالجة الحرارية لتحسين بلوريتها وشكلها. تم توصيف العينات باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) والأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، مما كشف عن بنية بلورية مكعبة محددة جيداً وفجوة نطاق طاقة تتراوح بين 2.2 و 2.3 إلكترون فولت، وهي مناسبة للامتصاص في المنطقة المرئية من الطيف الشمسي. تم اختبار طبقات $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ باستخدام التحفيز الضوئي لتحليل الميثيلين الأزرق (MB) تحت إشعاع الضوء المرئي. أظهرت النتائج تحلاً فعالاً للميثيلين الأزرق، حيث بلغ 75% بعد بضع ساعات من التعرض. يُعزى هذا السلوك إلى تكوّن أزواج الإلكترون-فجوة تحت الضوء المرئي، والتي تتفاعل مع الأكسجين والماء لإنتاج جذور الهيدروكسيل ($\bullet\text{OH}$) وجذور الأكسجين الفائق ($\text{O}_2^{\bullet-}$)، المسؤولة عن أكسدة الصبغة.

في الوقت نفسه، تُظهر هذه المادة بنية بلورية مُنظمة جيداً وخصائص متعددة التكافؤ، مما يُمكنها من تحليل الملوثات العضوية في الماء وتحويل الضوء إلى إلكترونات. يتميز هذا المركب بتعدد وظائفه، إذ يجمع بين التحفيز الضوئي البيئي والكشف البصري، استناداً إلى بيروفسكايت الهالوجين الهجين. ويعود ذلك إلى حساسيته العالية للضوء وقابليته الممتازة للتكرار الكهروضوئي.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكايت، $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ، كاشفات ضوئية، تحفيز ضوئي، أزرق الميثيلين.

Résumé

En raison des excellentes propriétés optoélectroniques des halogénures de pérovskite hybrides organiques-inorganiques $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, ainsi que de leur forte absorption et de leur bonne mobilité des porteurs de charge, ces caractéristiques en font un candidat important pour les applications photocatalytiques environnementales et les photodétecteurs optoélectroniques. Dans ce travail, des films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ont été préparés par dépôt par centrifugation sur des substrats de verre, puis recuits thermiquement pour améliorer leur cristallinité et leur morphologie. Les échantillons ont été caractérisés par DRX, UV-Vis et MEB, révélant une structure cristalline cubique bien définie et une bande interdite de 2,2 à 2,3 eV, adaptée à l'absorption dans la région visible du spectre solaire. Par photocatalyse, les couches de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ont été testées pour la dégradation du bleu de méthylène (MB) sous irradiation en lumière visible. Les résultats ont démontré une dégradation efficace du bleu de méthylène, atteignant 75 % après quelques heures d'exposition. Ce comportement est attribué à la formation de paires électron-trou sous lumière visible, qui réagissent avec l'oxygène et l'eau pour produire des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$), responsables de l'oxydation du colorant.

Parallèlement, ce matériau présente une structure cristalline bien organisée et des propriétés multivalentes, lui permettant ainsi de décomposer les polluants organiques présents dans l'eau et de convertir la lumière en électrons. Ce composite présente une multifonctionnalité, combinant photocatalyse environnementale et détection optique, basée sur des pérovskites hybrides halogènes. Ceci est dû à sa grande sensibilité à la lumière et à son excellente reproductibilité photoélectrique.

Mots clés : perovskite, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, photodétecteurs, photocatalyse, bleu méthylène.

Introduction Général.....	1
Chapitre I Généralistes sur les pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	
Introduction.....	7
I.1. Histoire et développement de la pérovskite.....	7
I.2. Les différents types de pérovskites.....	7
I.2.1. Oxydes de pérovskite (ABO_3).....	8
I.2.2. Halogénures de pérovskite (ABX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).....	9
I.2.3. Pérovskite double ($\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ ou $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$).....	10
I.2.4. Pérovskites bidimensionnelles (Rudlesden-Popper et Dion-Jacobson).....	10
I.2.5. Pérovskites à l'échelle nanométrique.....	10
I.3. Généralités sur bromure de méthylammonium plomb($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$).....	10
I.3.1. Caractéristiques chimiques et structurales du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	10
I.3.1.1. Caractéristiques chimiques.....	10
I.3.2.2. Structure cristalline.....	11
I.3.2.3. Caractéristiques chimiques.....	11
I.4. Propriétés électriques.....	12
I.4.1. Mouvement des porteurs de charge.....	12
I.4.1.1. Mouvement des électrons et des trous.....	12
I.4.1.2. Effet de la température.....	12
I.4.1.3. Bande interdite.....	12
I.4.1.4. Conductivité.....	12
I.4.1.5. Transfert de charge.....	13
I.5. Propriétés optiques de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ pérovskite.....	13
I.6. Toxicité de plomb.....	13
I.7. Application des couches minces $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	14
I.7.1. Les cellules photovoltaïque hybride à base pérovskite.....	14
I.7.2. Les avantages des cellules hybrides à base de pérovskites.....	14
I.7.3. Structure d'une cellule photovoltaïque à base de pérovskite.....	15
I.7.3.1. Cellule mésoporeuse (inspirée des cellules à colorant, ou DSC).....	15
I.7.3.2. Cellule planaire (absence de TiO_2 mésoporeux).....	15

Sommaire

I.7.3.2.1. Diagramme n-i-p typique.....	16
I.7.3.2.2. Variante inversée (p-i-n).....	16
I.7.3.2.3. Structures simplifiées : sans ETL ou HTL.....	17
I.7.4. Stabilité de la cellule solaire à base de pérovskite.....	18
I.8. Mécanismes de photodegradation.....	19
I.8.1. Effet de la photo instabilité intrinsèque.....	19
I.8.2. Migration ionique assistée par la lumière.....	19
I.9. Polluants organiques dans les milieux aquatiques.....	19
I.9.1. Définition.....	19
I.9.2. Hydrocarbures.....	20
I.9.3. Solvants organiques.....	20
I.9.4. Herbicides et insecticides.....	20
I.9.5. Produits pharmaceutiques et cosmétiques (PPCPs : Pharmaceuticals and Personal Care Products).....	21
I.10. Colorants et pigments synthétiques.....	21
I.10.1. Définition du colorant.....	21
I.10.2. Classification des colorants.....	22
I.11. Photocatalyse : principe, avantages et limites.....	23
I.11.1. Principe de la photocatalyse.....	24
I.11.2. Avantages de la photocatalyse.....	24
I.11.3. Propriétés optoélectroniques de la pérovskite halogénée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ et leur pertinence pour la photocatalyse.....	25
I.11.3.1. Bande passante et propriétés d'absorption.....	25
I.11.3.2. Propriétés physiques, chimiques et spectrales du bleu de méthylène.....	25
I.11.3.3. Justification du choix du bleu de méthylène.....	26
I.12. Conclusion.....	27
Référence.....	28
Chapitre II Méthode et caractérisation.....	
II.1 Introduction.....	34
II.1. Définition d'une couche mince.....	34
II.2. Avantages des couches minces.....	35
II.3. Applications des couches minces.....	35
II.4. Étapes de fabrication des couches minces.....	36
II.5. Techniques générales de dépôt de couches minces.....	37
II.5.1. Techniques chimiques.....	37
II.6. Techniques de caractérisations des couches minces.....	38

II.6.1. Diffraction des rayons X.....	40
II.6.2 Caractérisations morphologique.....	43
II.6.2.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	43
II.6.3.Spectrophotométrie UV-visible.....	45
II.6.3.1 Principe de fonctionnement.....	45
II.6.3.2 Propriétés optiques.....	46
II.6.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	47
II.6.5. Spectroscopie Raman.....	50
II.7. Principe de la photodétection.....	50
II.8. La dégradation photocatigue.....	51
II.9.Conclusion.....	53
Référence.....	54
Chapitre III	
Introduction.....	57
III.1 Parties expérimentales.....	59
III.1.1 Préparation de la poudre.....	59
III.1.2 Préparation des films.....	59
III.1.3 Traitement thermique.....	60
III.2. Matériel et méthodes.....	61
III.3. Résultats et discussion.....	63
III.3.1 Structure et morphologie.....	63
III.4. Propriétés optiques.....	69
III.4.1 Stimuler le photodétecteur solaire.....	70
III.4.2 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB).....	72
III.5. Conclusion.....	79
Référence.....	81
Conclusion Général.....	100

Liste des f

La liste des figures

Figure I.1	Structure de la pérovskite ABX_3	8
Figure I.2	Structure de la pérovskite ABX_3 :a) Modèle sphérique (représentation 3D), b) Schémacristallographique et c) réseaux d'octaèdres	9
Figure I.3	Halogénures de pérovskite (ABX_3 , X = Cl, Br, I)	9
Figure I.4	Image structure d'une cellule photovoltaïque pérovskite	15
Figure I.5	cellule planaire(planar normal), et (planar inverted)	16
Figure I.6	Structure silicium/ pérovskite	17
Figure I 7	Principe de photpcatalyse	23
Figure I. 8	Dégradation du bleu de méthylène	25
FigureI. 9	La structure chimique de bleu de methylene	26
Figure II.1	Structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.	34
Figure II.2	Diagramme illustrant le processus de fabrication des couches minces	36
Figures II.3	Diagramme illustrant les nombreuses méthodes de dépôt de couches minces	37
Figures II.4	Schéma de principe de la méthode de sol-gel	38
Figure II. 5	Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de	39
Figure II. 6	Schéma illustrant comment le procédé de filage est utilisé pour préparer des films mince	40
Figure II.7	Famille de plans cristallins en condition de Bragg	42
Figure II.8	Diffractomètre D8-Discover de Bruker	43
Figure II.9	Microscope électronique à balayage	44
Figure II.10	Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible	46

Figure II.12	Spectre Raman	46
Figure II.13	Principe de photocatalyse	51
Figure III.1	Le diagramme de la procédure de préparation de films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ par revêtement par immersion.	52
Figure III.2	Illustration schématique de : a) Test d'optodétection du film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sous lumière solaire stimulée, b) photodégradation de la solution (MB) sous lumière solaire.	60
Figure III.3	Spectres XRD des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C	63
Figure III.4	Morphologie de surface SEM des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$: a) avant et b) après recuit à 100 °C.	64
Figure III. 5	Spectres de mesure FTIR des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C.	66
Figure III.6	Spectres de mesure Raman des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C	67
Figure III. 7	a) Transmittance et b) courbe de bande interdite $(\alpha h\nu)^2$ en fonction des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C	68
Figure III. 8	a) Sensibilité et b) Photo-réponse des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C	70
Figure III. 9	a) Courbes I(temps), a) I(V) du film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tel que déposé et après recuit dans l'obscurité et sous éclairage solaire stimulé.	71
Figure III. 10	Performances photocatalytiques de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$: a) avant et b) après recuit à 100 °C sur la dégradation du colorant MB mesurée à l'aide de la spectroscopie UV-vis.	72
Figure III. 11	Graphiques correspondants pour la constante de vitesse de réaction des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C en films minces	73
Figure III. 12	Variation du taux de dégradation en fonction du temps des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C en couches minces.	74
Figure III. 13	a) Taux de dégradation du bleu de méthylène (MB), b) Diagrammes XRD de films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuits à 100 °C en couche mince après des tests photocatalytiques sur plusieurs cycles.	74
Figure III. 13	Mécanisme possible de dégradation du MB par le film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ irradié par la lumière solaire	78

La liste des tableaux

Tableau I.1	Tableau I.1. Présente la stabilité observée	18
Tbleau I.1	Tbleau I.1 classification du colorant synthétique	22
Tableau III. 1	Tableau III. 1. Paramètres structuels des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C	64
Tableau III.2	Tableau III.2. Symétrie, caractère, fréquence et intensité Raman des vibrations internes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	69

La liste d'abréviation

Diffraction des rayons-X	
DRX	Diffraction des rayons X
d_{hkl} Miller (hkl)	distance inter-réticulaire qui sépare les plans définis par les indices de Miller (hkl)
n (nombre entier)	numéro d'ordre (=1 en général)
θ (°)	angle que forment les rayon X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire
ϕ (°)	entre 0° et 360° par pas de 10°
ψ (°)	entre 0° et 70° par pas de 10°
D (nm)	taille moyenne des grains
ε	microdéformation
k	facteur de correction de forme (pour le système cubique, $k=0.94$)
λ (nm)	l'longueur d'onde des rayons X incidents
β_{Obs} (rad) à l'angle de Bragg θ	largeur totale prise au niveau de la moitié du pic de diffraction enregistré
Constante optique	
α	coefficient d'absorption
E_g	gap optique
$h\nu$	l'énergie de photons
h	la constante de plank
k	coefficient d'extinction
λ	longueur d'onde
n	indice de réfraction
T	transmittance
Photodétecteurs	
(BM)	bleu de méthylène
D	taux de dégradation
C_0	la concentration initiale à $t=0$
C_t	la concentration après irradiation à un instant différent
A	absorbance
W (nm)	wavelength
K	la constant de la vitèsse de premiere ordre
Photodétecteurs	
$(I_{light}-I_{Dark})/I_{Dark}$	la sensibilité
I_{light} / I_{Dark}	la photo réactivité
Φ	le travail de sortie
V	voltage
I (A)	courent électrique

Introduction

Générale

Récemment, l'utilisation de matériaux pérovskites à halogénures de plomb organiques-inorganiques a suscité un vif intérêt en raison de leurs excellentes capacités d'absorption lumineuse, de leur grande mobilité des porteurs de charge et de leurs longueurs de diffusion équilibrées des électrons et des trous à longue distance, qui ont été proposées comme alternatives potentielles pour les applications optoélectroniques. Dans les années 1990, Mitzi et al. ont découvert une nouvelle classe de matériaux, les halogénures organométalliques, qui ont retenu l'attention en raison de leur potentiel dans les applications de l'énergie solaire [1].

En 2009, le groupe de Miyaska a approfondi l'étude de ces matériaux et découvert leurs propriétés photo électro chimiques. Parmi ceux-ci, les pérovskites hybrides organiques-inorganiques, telles que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, se sont imposées grâce à leur large bande interdite de 2,2 eV et à leur conductivité effective de type p. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ combine les avantages des matériaux organiques et inorganiques : il possède la flexibilité mécanique typique des matériaux organiques et la grande mobilité électronique de ses homologues inorganiques. Cette double caractéristique en fait un candidat prometteur pour diverses applications optoélectroniques. [2]. Actuellement, la plupart des travaux se concentrent sur l'application photovoltaïque des pérovskites, matériaux phares de la conversion de l'énergie solaire. Comparé aux efforts intensifs consacrés aux cellules solaires et aux champs luminescents, l'étude des pérovskites comme absorbeurs de lumière dans les photodétecteurs est relativement moins poussée, et les rapports précédents se concentrent davantage sur les pérovskites hybrides organiques-inorganiques. De plus, peu d'études se sont concentrées sur les applications photodétectrices ou photocatalytiques de l'halogénure de pérovskite, démontrant son efficacité à dégrader des polluants comme la rhodamine B et le bleu de méthylène sous irradiation en lumière visible [3]. W. Wang et al ; [4] ont synthétisé des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ à haute cristallinité en utilisant un procédé de dépôt séquentiel hybride impliquant l'interdiffusion de PbCl_2 et de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_3$ lors du recuit. Les films obtenus ont démontré une grande réactivité et des temps de réponse rapides, soulignant leur potentiel pour la détection UV visible-aveugle. Cependant, l'application photocatalytique des pérovskites n'a pas été explorée dans la recherche scientifique car les méthodes employées pour produire des pérovskites ne parviennent pas à résoudre le problème du photocatalyseur. Seule une étude théorique est présentée par Li et al ; [4] Une étude de simulation a été réalisée pour étudier l'impact de variations de pression sur l'efficacité de la séparation photocatalytique de l'eau dans une hétérostructure en Z composée de phosphore rouge (RP) et de pérovskite à iodure de

plomb méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Ils ont exploré systématiquement la stabilité structurale, la structure électronique, les propriétés optiques, le transfert de charge et le mécanisme de la séparation photocatalytique de l'eau des hétérostructures phosphore rouge/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sous pression hydrostatique à l'aide des méthodes GGA-PBE et HSE06. [5].

Pour la croissance de couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, diverses techniques d'élaboration sous vide ont récemment été employées, telles que le dépôt par centrifugation, la méthode anti-solvant, la méthode de solution assistée par vapeur, la réaction à l'état solide et la méthode de co-oprécipitation. Harisingh et al. ont démontré l'activité photochimique de couches minces de pérovskite CsPbBr_3 et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sous irradiation laser pulsée à 532 nm sous ultraviolette, favorisant la photodissociation du chlorure d'éthyle (EC) adsorbé. L'analyse par désorption programmée en température (TPD) a montré une efficacité de photoréactivité significativement supérieure à celle des molécules d'EC excitées par UV sur des surfaces métalliques et oxydées [6]. De plus, Sheng, R. et al ; ont constaté que la cellule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ était fabriquée selon la méthode assistée par vapeur, qui impliquait plusieurs étapes, dont le dépôt par centrifugation d'une solution de PbBr_2 [7].

Cependant, toutes ces méthodes sont un peu plus coûteuses en raison de l'utilisation d'un environnement sous vide qui rend difficile le contrôle de la composition des films. Néanmoins, dans notre travail, la technique de revêtement par immersion est utilisée pour élaborer du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ en atmosphère d'air pour la première fois, en raison de sa simplicité, de sa rentabilité et de sa capacité à produire des films de haute qualité. Cette méthode permet un revêtement uniforme sur de grandes surfaces, ce qui est essentiel pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques. Le procédé peut utiliser des précurseurs à faible coût, réduisant ainsi le coût global des matériaux. La technique assure une épaisseur de film uniforme, essentielle pour des propriétés optiques et électroniques constantes [8]. Une pureté et une cristallinité élevées des films déposés ont été rapportées, conduisant à une amélioration des performances des dispositifs. La méthode est facilement transposable à grande échelle, facilitant la production en masse de films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ [9]. Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche réalisés

Parmi, les cellules étudiées, Les cellules solaires à base de pérovskites hybrides organiques-inorganiques ont suscité un intérêt croissant grâce à leurs remarquables propriétés

optoélectroniques et leurs rendements de conversion dépassant 25 % [10]. Toutefois, malgré ces performances, leur stabilité reste un obstacle majeur à leur industrialisation. Parmi les principaux facteurs responsables de leur dégradation figurent l'air (humidité et oxygène) et la température. La compréhension des mécanismes de dégradation induits par ces deux paramètres est donc essentielle pour améliorer la durabilité des dispositifs.

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche réalisés au sein du laboratoire de « Structures, Propriétés et Interactions Inter-Atomiques » (**LASPAI²A**) depuis une dizaine d'année à l'université de Khenchela. Ces travaux ont eu pour but de développer des couches minces obtenus par dip-coating, de perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sur des substrats en verre et FTO à application photovoltaïque et photocatalitique. L'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces.

Le premier chapitre (I) de cette thèse est consacré à une présentation de l'état de l'art des perovskites. Les notions de base de la technologie des cellules solaires à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Et les moyens expérimentaux que nous avons utilisés lors de la réalisation de nos travaux de recherche tant pour élaborer les films que pour les caractériser. Présente les différents moyens techniques utilisés.

Le deuxième chapitre (II) présente les applications que nous avons utilisé photocatalitique et photodétecteurs

Le troisième chapitre (III) est consacré à la discussion des résultats. Des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ont été déposés par trempage afin de comprendre les applications photocatalytiques et photodélectrices. De plus, l'influence du recuit sur le comportement optique et photodétecteur a été étudiée. Dans ce travail de recherche, des tentatives ont été faites pour déposer des films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, économiques et écologiques, par trempage, afin d'obtenir une efficacité d'analyse élevée du colorant MB sous la lumière solaire.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale synthétisant les résultats importants que nous avons obtenus dans ce travail de thèse.

Reference

- [1] Shahzad, M.K., Mujtaba, S.T., Hussain, S., Rehman, J.U., Farooq, M.U., Khan, M.A., Tahir, M.B., Mahmood, M.A. (2022). Zirconium-based cubic-perovskite materials for photocatalytic solar cell applications: a DFT study. *Journal of RSCAdvances*. ,**12**, 27517-27524 DOI <https://doi.org/10.1039/D2RA03218J>
- [2] Huang, H., Pradhan, B., Hofkens, J., Roeflaers, **M.B.J.**, Steele, **J.A.** (2020). Solar-Driven Metal Halide Perovskite Photocatalysis: Design, Stability, and Performance. *Journal of ACS Energy Letters*. 5(4), 107-1123 <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00058>
- [3] Wu, j.y., Lai, T.H., Fang, M.J., Chen, J.Y., Kuo, M.Y., Chiu, Y.H., Hsieh, P.Y. (2022). Electronic interactions and charge-transfer dynamics for a series of yolk-shell nanocrystals: Implications for photocatalysis. *ACS Applied Nano Materials*. 5(6): p. 8404-8416 doi [10.1021/acsanm.2c01529](https://doi.org/10.1021/acsanm.2c01529)
- [4] Yuan, Z., Huang, W., Ma, S., Ouyang, G., Hu, W., Zhang, (2019). A high performance perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ single crystal photodetector: benefiting from an evolutionary preparation process. *Journal of Materials Chemistry C*. 7(18). 5442-5450 <https://doi.org/10.1039/C9TC00892F>
- [5] Li, P., Lin, Y., Ma, M., Wang, Q. (2022). Effect of pressure on photocatalytic water splitting performance of Z-scheme $\text{RP/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite heterostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 47(12). 8091-8104 DOI: [10.1016/j.ijhydene.2021.12.113](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.113)
- [6] Harisingh, S., Ramakrishnan, S., Kulbak, M., Levine, I., Cahen, D., Cohen, B-E., Etgar, L., Asscher, M. (2018). CsPbBr_3 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ promote visible-light photo-reactivity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**(24). 16847-16852 <https://doi.org/10.1039/C8CP01235K>
- [7] Sheng, R., Ho-Baillie, A.W.Y., Huang, S., Keevers, M., Hao, X., Jiang, L., Cheng, Y-B, Green, M.A. (2015). Four-terminal tandem solar cells using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ by spectrum splitting. *The journal of physical chemistry letters*, 6(19). 3931-3934 DOI: [10.1021/acs.jpclett.5b01608](https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01608)
- [8] Zhi, L., Zhang, Y., Wang, M., Li, J. (2016). Dip-coating synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskite films: Uniformity and crystallinity for enhanced optoelectronic performance. *Journal of Materials Chemistry A*. 4(25). 9514-9522 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816302112>
- [9] Peng, H., Su, Z., Zheng, Z., Lan, H., Luo, J., Liang, G. (2019). High-Quality Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Films for Solar Cells Prepared by Single-Source Thermal Evaporation Combined with Solvent Treatment. *Journal of Materials*. 12(8). 1237 <https://doi.org/10.3390/ma12081237>

[10] Radjehi, L., Djelloul, A., Lamri, S., Slim, M.F., Rahim, M. (2019). Oxygen effect on structural and optical properties of zinc oxide. Surface Engineering, 2019. 35(6). 520-526
DOI : [10.1080/02670844.2018.1515842](https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1515842)

CHAPITRE I

Généralités sur les pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les informations les plus récentes concernant les pérovskites, à travers des explications et l'identification de leurs propriétés.

Cette section s'attachera à expliquer et identifier les caractéristiques et attributs fondamentaux des pérovskites, à explorer diverses techniques de synthèse et à exposer les principes qui sous-tendent leur utilisation dans différents domaines. Les pérovskites ont été découvertes par un scientifique russe spécialiste des minéraux. Elles sont devenues un sujet d'étude majeur en physique des semi-conducteurs et en science des matériaux. _

I.1. Histoire et développement de la pérovskite

En 1839, le scientifique Gustav Rose découvrit la pérovskite en localisant ce minéral dans les monts Oural, en Russie [1]. L'agencement de ses cristaux fut élucidé en 1926. Par la suite, Victor Goldschmidt élucida l'architecture des pérovskites et proposa une classification selon les proportions de tailles ioniques [2]. Les premières applications électroniques apparurent dans les années 1940 et 1950. Dès lors, des pérovskites comme BaTiO_3 furent reconnues pour leurs propriétés ferroélectriques [3].

En 1986, une découverte majeure a été faite avec l'identification de la supraconductivité à haute température dans les pérovskites dopées. Néanmoins, les cellules photovoltaïques se sont imposées comme une application particulièrement remarquable des pérovskites, connaissant un essor considérable entre 2009 et 2012. L'incorporation de pérovskites halogénées dans les cellules solaires a été initiée par Miyasaka et son équipe, en collaboration avec d'autres chercheurs [4]. Des progrès supplémentaires, notamment en termes d'amélioration du rendement et de l'efficacité, ont été réalisés grâce aux travaux de Snaith et ses collègues [5, 6].

I.2. Les différents types de pérovskites

La formule générale de la pérovskite est ABX_3 , où :

A : est un cation plus gros (il existe deux types de cations, organiques et inorganiques, tels que Cs^+ , MA^+ ou FA^+),

B : est un cation métallique plus petit (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{4+})

X : est un anion, tel que l'oxygène (O^{2-}) ou un halogénure (Cl^- , Br^- , I^-).

Les classifications détaillées des différents types de pérovskites, y compris leur structure, leurs propriétés, leurs applications et des références à des études scientifiques clés.

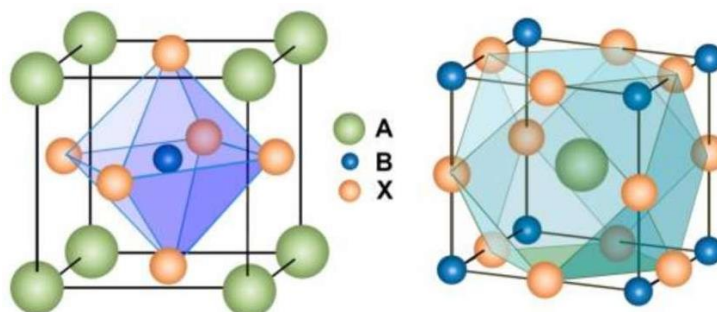


Figure I.1. Structure de la pérovskite ABX_3

I.2.1. Oxydes de pérovskite (ABO_3)

Dans sa structure, on trouve des ions métalliques chargés positivement occupant les positions A et B, associés à des ions oxygène chargés négativement (O^{2-}) situés en position X. Cette configuration spécifique est exploitée dans de nombreux domaines technologiques de pointe, tels que les piles à combustible, les supraconducteurs, les dispositifs ferroélectriques, les composants piézoélectriques et les procédés catalytiques. Le choix de ce matériau pour ces applications innovantes repose sur ses propriétés exceptionnelles : une résistance importante à la chaleur et aux réactions chimiques, des propriétés ferroélectriques et supraconductrices, ainsi qu'une excellente efficacité catalytique.

Plus précisément, divers matériaux pérovskites présentent des propriétés fonctionnelles uniques.

Le titanate de baryum (BaTiO_3) est utilisé pour ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

Le titanate de strontium (SrTiO_3) est employé dans la conception de systèmes supraconducteurs.

Le manganite de lanthane (LaMnO_3) présente une efficacité exceptionnelle en catalyse hétérogène et en magnétorésistance[7].

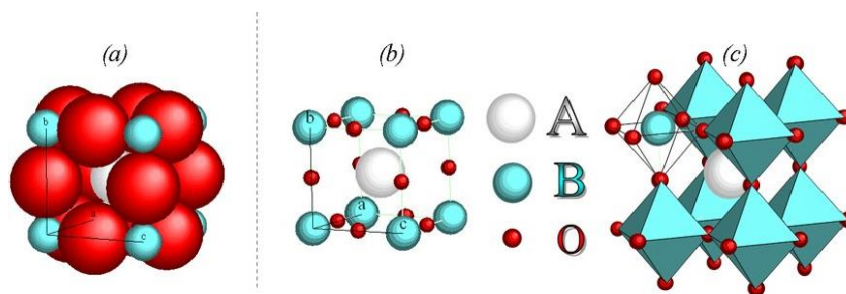


Figure I.2. Structure de la pérovskite ABX_3 : a) Modèle sphérique (représentation 3D), b) Schéma cristallographique et c) réseaux d'octaèdres

I.2.2. Halogénures de pérovskite (ABX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Cette substance appartient à la famille des matériaux composites, qui associent des éléments organiques et inorganiques et contiennent des ions halogénures tels que le chlorure (Cl^-), le bromure (Br^-) et l'iodure (I^-). Elle se distingue par son importante capacité d'absorption de la lumière, sa bande interdite modulable et sa remarquable résistance aux imperfections structurales. Ces propriétés en font un matériau de choix pour de nombreuses applications en optoélectronique, notamment dans les dispositifs de conversion d'énergie solaire, les diodes électroluminescentes (DEL) et les capteurs de lumière. Comme les cellules solaires de MAPbI_3 qui sont caractérisées par un rendement élevé, ainsi que le CsPbBr_3 qui est couramment utilisé dans la synthèse de points quantiques pour les diodes électroluminescentes (LED) [8,9].

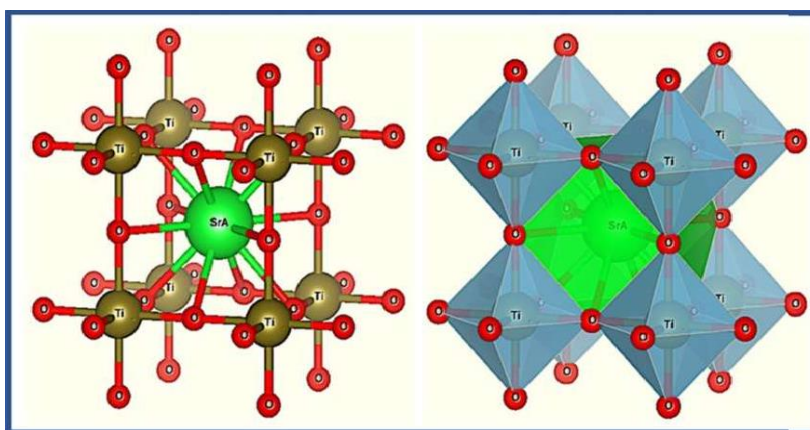


Figure I.3. Halogénures de pérovskite (ABX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

I.2.3. Pérovskite double ($\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ ou $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$)

Une caractéristique notable est la présence de deux cations en position B, et non d'un seul, ce qui constitue un facteur primordial pour améliorer à la fois la stabilité et les propriétés globales. Ce composé trouve des applications dans divers domaines, notamment la conversion de l'énergie solaire, l'électronique de spin et les phénomènes magnétiques. Plus précisément, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ est utilisé dans les dispositifs optoélectroniques, tandis que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est employé dans les technologies magnéto résistives [10].

I.2.4. Pérovskites bidimensionnelles (Rudlesden-Popper et Dion-Jakobson)

Composé de couches de pérovskite empilées alternativement et intercalées de cations organiques, ce matériau trouve des applications dans les cellules solaires, l'éclairage LED et les transistors. En effet, les pérovskites bidimensionnelles présentent une résistance accrue à l'humidité et une stabilité supérieure à celle de leurs homologues tridimensionnels [11].

Comme le composé $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ est utilisé dans des dispositifs optoélectroniques fiables [12].

I.2.5. Pérovskites à l'échelle nanométrique

Cette catégorie de pérovskites est généralement constituée d'un halogénure et possède la formule universelle APbX_3 (où $\text{A} = \text{Cs}^+$, MA^+ , FA^+ ; $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-). Ses propriétés optiques et électroniques sont remarquables. L'intérêt croissant porté à ces substances provient de leurs performances exceptionnelles en optoélectronique [13].

I.3. Généralités sur bromure de méthylammonium plomb($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)

1.3.1. Caractéristiques chimiques et structurales du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

1.3.1.1. Caractéristiques chimiques

 Formule chimique : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Nom Bromure de méthylammonium et plomb(II) selon l'IUPAC.

 Masse moléculaire : environ 330,09 g/mol

 Bande interdit : environ 2,2 eV (selon les conditions de synthèse et la structure cristalline).

- ✚ Solubilité : Se dissout dans les solvants organiques polaires (comme le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde).
- ✚ Stabilité : Lorsqu'il est exposé aux rayons ultraviolets, à l'humidité et à la chaleur, le composé se décompose et forme du PbBr_2 , qui sont des composés organiques volatils.

Elle présente une capacité considérable de capture de la lumière, associée à un mouvement rapide des porteurs de charge, ce qui la rend précieuse pour une utilisation dans les dispositifs de captation de l'énergie solaire à base de pérovskite, les diodes électroluminescentes et les composants de détection de la lumière. Ce sont là ses principaux atouts lorsqu'on considère son interaction avec la lumière et l'électricité [14].

I.3.2.2. Structure cristalline

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ présente une structure cristalline de type pérovskite, caractérisée par la formule standard ABX_3 . Les cations stables (Pb^{2+}) sont situés dans les octaèdres formés par les anions bromure (Br^-), tandis que les cations méthylammonium (CH_3NH_3^+) occupent les sites vacants au sein de ces octaèdres.

Différentes phases de cette structure sont présentes en fonction de la température. Phase cubique : stable à des températures élevées

- Phase quadratique : stable à température ambiante
- Phase orthorhombique : stable à basse température

Ces variations de phase ont un impact sur les caractéristiques optiques et électroniques du matériau [15].

I.3.2.3. Caractéristiques chimiques

Le bromure de plomb et de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}$) se comporte comme un semi-conducteur à bande interdite directe. Cela signifie que les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction sous l'effet de la lumière. Cette substance absorbe bien la lumière et ses porteurs de charge ont une longue durée de vie et une grande mobilité, des propriétés essentielles pour son utilisation en optoélectronique. -

En revanche, des forces n'impliquant pas de partage d'électrons entre les atomes, telles que les liaisons hydrogène entre le méthylammonium et le bromure, sont nécessaires pour maintenir la stabilité de la structure cristalline et moduler les propriétés du matériau [16]. En synthèse, les caractéristiques chimiques et structurales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ le positionnent comme un matériau prometteur pour une nombreuses applications en optoélectronique, y compris dans les panneaux solaires et les diodes à émission lumineuse [17,18].

I.4. Propriétés électriques

Les propriétés électriques du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ont été étudiées principalement en relation avec son utilisation dans l'optoélectronique et les cellules solaires à pérovskite. quelques propriétés électriques importantes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ [19].

I.4.1. Mouvement des porteurs de charge

I.4.1.1. Mouvement des électrons et des trous

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ présente une grande mobilité d'électrons et de trous par rapport à d'autres matériaux tels que les semi-conducteurs organiques. La mobilité des électrons varie de 1 à 10 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, la mobilité des trous étant généralement supérieure à la mobilité des électrons (la mobilité des trous peut être légèrement supérieure) [20].

I.4.1.2. Effet de la température

À basse température, le mouvement des porteurs de charge augmente, et à température plus élevée, ça diminue en raison de la diffusion des phonons. Il apparait donc une relation inverse entre la température et le mouvement des porteurs de charge [21]

I.4.1.3. Bande interdit

La bande interdit du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ se situe approximativement entre 2,3 et 2,4 eV, ce qui est plutôt large pour un matériau de type pérovskite. Ce matériau est convient aux appareils optoélectroniques fonctionnant à la lumière visible, tels que les cellules solaires et les diodes électroluminescentes (LED), attribuable à son interdiction de bande [22]

I.4.1.4. Conductivité

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ est un matériau semi-conducteur dont la conductivité est liée à la concentration et au mouvement des porteurs de charge. On modifie fréquemment leur conductivité par

dopage ou par modification de la structure de la pérovskite. Dans le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sans dopage, la conductivité est moyenne et peut être optimisée grâce à diverses techniques de production [23]

I.4.1.5. Transfert de charge

Longueur de diffusion : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a une longueur de diffusion des porteurs relativement longue, comprise entre 100 nm et 1 μm . Cette fonctionnalité est importante pour les applications de cellules solaires, car elle permet une collecte efficace des porteurs photo générés.

États de piégeage : le matériau contient un grand nombre d'états de piégeage au niveau des joints de grains, pouvant restreindre la longévité des porteurs et l'efficacité générale du dispositif. Néanmoins, on a exploré des méthodes de passivation (telles que l'emploi d'additifs) pour réduire ce souci.

1.5. Propriétés optiques de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ pérovskite

Le bromure de plomb et de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$), un mélange d'éléments organiques et inorganiques à structure pérovskite, a suscité un vif intérêt en raison de ses excellentes propriétés optiques, ce qui en fait un matériau de choix pour diverses applications en optoélectronique.

Le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ possède une bande interdite de 2,3 eV et présente une absorption lumineuse importante dans le spectre visible. Cette caractéristique le rend particulièrement adapté aux dispositifs électroluminescents et aux détecteurs de lumière. L'interaction du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avec la lumière varie en fonction de sa température. La capacité d'un matériau à absorber et à émettre de la lumière peut fluctuer selon sa température [24].

I.6. Toxicité du plomb (Pb)

Les pérovskites contenant du plomb sont actuellement la norme pour atteindre une efficacité photovoltaïque optimale. Cependant, la gestion de leur toxicité demeure un obstacle majeur à leur utilisation à grande échelle, car la décomposition et la dissolution du plomb peuvent engendrer des dangers pour l'environnement et la santé humaine. Face à ce problème, les chercheurs s'efforcent de trouver des métaux de substitution moins toxiques et de développer des méthodes pour atténuer les effets du plomb. Parmi les différentes stratégies,

l'ajout de couches fonctionnelles à base d'oxydes métalliques, comme le TiO_2 , semble particulièrement efficace ; ces substances sont capables d'absorber ou de retenir les ions Pb^{2+} libérés lors de la décomposition du matériau, ce qui contribue à rendre les dispositifs plus sûrs et plus durables. Ces progrès constants ouvrent la voie à des technologies photovoltaïques plus sûres, plus fiables et plus respectueuses de l'environnement [25]

I.7. Application des couches minces $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

I.7.1. Les cellules photovoltaïque hybride à base pérovskite

Les scientifiques s'intéressent de plus en plus aux cellules photovoltaïques composées d'un mélange de pérovskites organiques et inorganiques, souvent appelées HPSC (cellules solaires à pérovskite hybride). Ces cellules solaires, constituées d'une combinaison de matériaux pérovskites organiques et inorganiques, sont de plus en plus prisées par les chercheurs. Leur structure cristalline habituelle, notée ABX_3 (où A représente un ion organique comme CH_3NH_3^+ , B un métal portant deux charges positives comme Pb^{2+} ou Sn^{2+} , et X un halogène comme I^- , Br^- ou Cl^-), présente des propriétés uniques en matière de lumière et d'électricité. La substance $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) est aujourd'hui couramment utilisée comme matériau de référence car elle absorbe très bien la lumière, assure une conduction électrique durable et est facile à produire sans dégagement de chaleur important [26].

I.7.2. Les avantages des cellules hybrides à base de pérovskites

- * **Haute efficacité énergétique** : Le rendement de conversion de puissance est passé de 3,8 % en 2009 à plus de 25 % actuellement pour les cellules à simple jonction [27]
- * **Compatibilité avec les structures tandem** : Les pérovskites peuvent atteindre des rendements record dépassant 34 % lorsqu'elles sont combinées au silicium.
- * **Procédés de fabrication à faible coût** : Les couches actives peuvent être déposées par des méthodes simples (revêtement par centrifugation, revêtement par immersion, etc.) à des températures modérées et à des coûts de production faibles [28]
- * **Haute tolérance aux défauts cristallins** : Les pérovskites conservent de bonnes performances même en présence de défauts structuraux. Contrairement aux semi-conducteurs conventionnels [29].

I.7.3. Structure d'une cellule photovoltaïque à base de pérovskite

Une cellule solaire à pérovskite (PSC) est constituée de plusieurs couches superposées qui génèrent et accumulent des charges électriques tout en absorbant la lumière.

I.7.3.1. Cellule mésoporeuse (inspirée des cellules à colorant, ou DSC)

Les substrats conducteurs transparents comprennent des matériaux tels que l'oxyde d'indium-étain (ITO) et l'oxyde d'étain fluoré (FTO).

*Une couche de blocage est conçue pour empêcher les recombinaisons indésirables ; le dioxyde de titane broyé en est un exemple typique.

*La couche mésoporeuse est constituée de dioxyde de titane nanoporeux imprégné de pérovskite.

*Les pérovskites (MAPbX_3) constituent les principales couches absorbant la lumière.

Parmi les exemples de couches de transport de trous (HTL), on peut citer le PEDOT:PSS, le CuSCN et le Spiro-OMeTAD.

L'électrode arrière, qui sert de contact métallique, est généralement composée d'or (Au), d'argent (Ag) ou d'aluminium (Al).

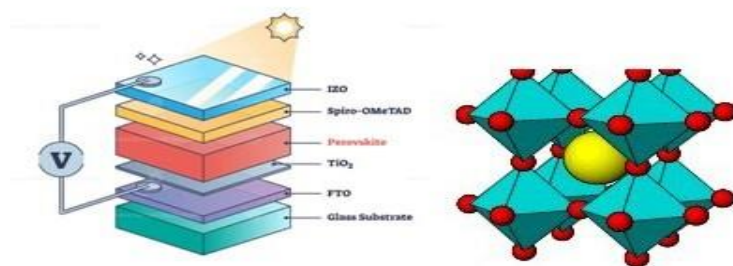


Figure I.4. Image structure d'une cellule photovoltaïque pérovskite [30]

I.7.3.2. Cellule planaire (absence de TiO_2 mésoporeux)

Est plus facile à utiliser et adaptée aux procédés à faible coût (impression jet d'encre, centrifugation). Le dépôt direct de la pérovskite sur une couche compacte de transport d'électrons (ETL) a lieu.

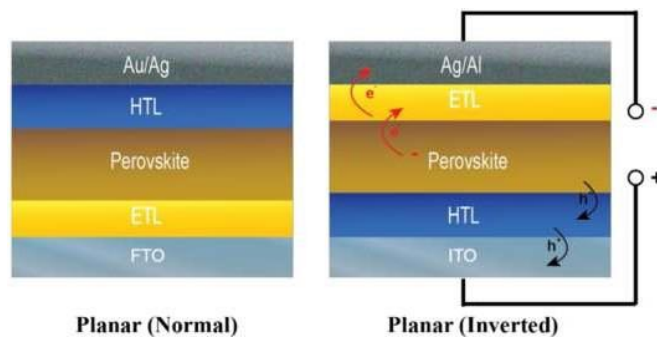


Figure I.5 cellule planaire(planar normal), et (planar inverted)

I.7.3.2.1. Diagramme n-i-p typique

ETL (TiO_2 compact, SnO_2 , ZnO) ou verre/FTO

Couche de pérovskites (absorburs optiques, tels que MAPbI_3 , FAPbI_3 et CsPbBr_3)

HTL (PTAA, CuSCN , Spiro-OMeTAD)

(Au, Ag, Cu, Al) Métal



Ce dispositif reste fréquemment utilisé en laboratoire car il permettait initialement d'obtenir des rendements supérieurs à 10 %. Néanmoins, il présente plusieurs inconvénients, notamment la nécessité de températures de traitement élevées et la diminution de l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane (TiO_2) sous l'effet des rayons ultraviolets.

I.7.3.2.2. Variante inversée (p-i-n)

Verre/ITO HTL (PTAA, NiOx , PEDOT:PSS)

Pérovskite ETL (ZnO , SnO_2 , PCBM)



Traitement des métaux à basse température (Ag, Al) compatible avec les matériaux flexibles (plastiques).

Cet équipement, sorti en 2013, présente de nombreux avantages : une fiabilité accrue, des températures de fonctionnement très basses (compatibles avec les matériaux flexibles) et une latence de signal réduite à la jonction courant-tension. Malgré des améliorations significatives, les performances restent inférieures à celles des systèmes n-i-p. Une

architecture n-i-p ou p-i-n est généralement utilisée pour construire une cellule solaire à pérovskite. Les éléments suivants sont présents dans les deux cas :

- un substrat conducteur transparent ITO/FTO ;
- une couche de transport d'électrons (ETL) ;
- la couche active (absorbeur) des pérovskites ;
- une couche de transport de trous (HTL) ;
- une electrode métallique.[31]

I.7.3.2.3. Structures simplifiées : sans ETL ou HTL

Des structures sans couche de transport (HTL) ou sans couche de transport (ETL) ont été explorées. Pour réduire les coûts, les pérovskites sont placées en contact direct avec les électrodes. Bien que les rendements soient inférieurs à ceux des structures conventionnelles, elles pourraient représenter une solution pratique pour la production industrielle [32,34]

*Structures par tandem

Des cellules solaires tandem combinées à des pérovskites ont été développées pour contourner la limite d'efficacité de Shockley-Queisser.

***Tandem silicium/pérovskite :** Le silicium absorbe les photons du proche infrarouge, tandis que la pérovskite absorbe la partie visible du spectre. Récemment, le rendement de ces dispositifs a dépassé 33 %.

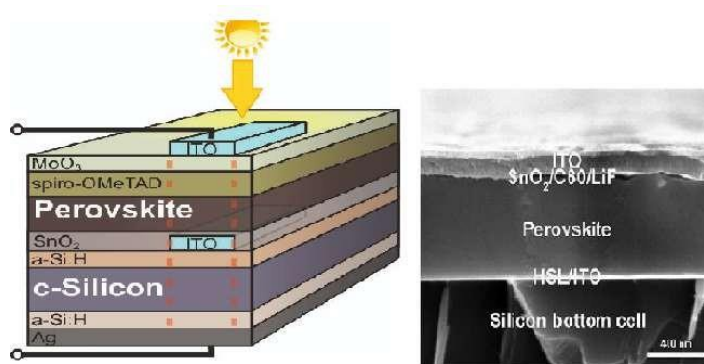


Figure I.6 structure silicium/ pérovskite

***Tandem pérovskite complet** Pour une capture plus efficace des photons, on utilise une combinaison de deux couches de pérovskite, chacune présentant une bande interdite différente, par exemple 1,2 eV et 1,7 eV. Cette méthode offre un potentiel important pour la réalisation de dispositifs à la fois flexibles et légers.

I.7.4. Stabilité de la cellule solaire à base de pérovskite

Les cellules solaires à pérovskite, souvent fabriquées à partir d'halogénures de plomb (comme $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$), présentent une capacité exceptionnelle de captation de la lumière solaire, une excellente conduction des charges électriques et des rendements impressionnants (supérieurs à 25 %). Cependant, elles se dégradent rapidement lorsqu'elles sont exposées à différents éléments environnementaux. Par conséquent, assurer la stabilité des cellules solaires à pérovskite constitue actuellement l'un des principaux défis à relever.

Tableau I.1. Présente la stabilité observée

Axe de recherche	Progrès clés récents	Stabilité observée
Additifs passivation	PABA, polyétheramine, BNT	Jusqu'à 93 % après ~ 1 000 h
Couches anti-migration	Spiro S1/S2, HTM T2	~ 95 % après ~ 3 980 h
Encapsulation	Revêtements amidinium	Doublement de la durée de vie
Modules inversés	Traitement DMATFA	91 % de rendement après 1 520 h
Tandems	Compréhension des pertes ioniques	Dégradation critique en extérieur
Industrie & indoor	Films ultra-minces, cellules pour lumière indoor	Structuration industrielle, 92 % après 100 j pour intérieur

Les progrès considérables récemment observés dans les cellules solaires à pérovskite peuvent être largement attribués à un meilleur contrôle du mouvement des ions grâce aux interfaces et aux additifs, à des mesures de protection améliorées et à la mise en œuvre d'évaluations de durabilité plus rigoureuses. Néanmoins, plusieurs défis restent à relever pour égaler la fiabilité à long terme des cellules à base de silicium, dont la durée de vie est d'environ 25 à 30 ans. Il s'agit notamment de garantir ce niveau de durabilité face aux conditions réelles d'utilisation, telles que les hautes températures, les rayons ultraviolets et divers facteurs environnementaux, d'adapter les méthodes de production industrielle existantes pour traiter des surfaces plus importantes et de maîtriser les processus de dégradation des cellules solaires tandem [34].

I.8. Mécanismes de photodégradation

I.8.1. Effet de la photo instabilité intrinsèque

La formation de défauts et le piégeage d'électrons sont causés par l'effet de la lumière sur les porteurs de charge, ce qui provoque leur excitation.

Les pérovskites organométalliques (telles que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) subissent une photodégradation :



I.8.2. Migration ionique assistée par la lumière

Sous l'effet de la lumière et des champs électriques, les ions halogénures comme I^- et Br^- , ainsi que les cétones telles que MA^+ , FA^+ et Cs^+ , sont amenés à se déplacer au sein de la structure cristalline. Ce mouvement engendre des imperfections, notamment une réponse lente des caractéristiques courant-tension (J-V) et des pertes d'énergie par d'autres voies que l'émission de lumière.

I.9. Polluants organiques dans les milieux aquatiques

I.9.1. Définition

Ces polluants se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Ces polluants sont des composés organiques et des substances

chimiques contenant du carbone ajoutés à l'eau par les activités humaines (industrielles, agricoles et domestiques), entraînant une pollution de l'eau et affectant sa qualité [36].

1.9.2. Hydrocarbures

On les retrouve dans les déchets urbains et industriels, tels que les carburants et les ateliers mécaniques, les accidents maritimes, les fuites d'oléoducs, les marées noires et les émissions atmosphériques qui se déposent dans l'eau. Ces substances sont peu solubles dans l'eau, voire insolubles, et se décomposent lentement par oxydation, photolyse et biodégradation bactérienne. Elles sont de deux types : elles flottent à la surface si leur densité est faible, comme les huiles et les carburants légers, ou se déposent si leur densité est élevée, comme 1 000. Ces substances forment une couche superficielle qui empêche les échanges d'oxygène, provoquant la suffocation des poissons et du plancton [37].

1.9.3. Solvants organiques

Ils sont utilisés dans les industries chimique, pharmaceutique et alimentaire, ainsi que dans les produits de nettoyage et de dégraissage. Ces substances sont volatiles et solubles dans certaines substances, comme le benzène et le chloroforme. Elles présentent un fort potentiel de migration vers les eaux souterraines. Certaines sont biodégradables, tandis que d'autres persistent longtemps, comme le toluène, le xylène (BTX), le chloroforme et le trichloréthylène. Ces substances ont des effets graves, notamment des effets narcotiques et des troubles respiratoires et neurologiques. Elles sont extrêmement toxiques, cancérogènes et affectent la croissance des organismes aquatiques, réduisant ainsi leur reproduction [38].

1.9.4. Herbicides et insecticides

DDT (insecticide organochloré), glyphosate (herbicide systémique) et atrazine (herbicide). Ces produits chimiques sont utilisés en agriculture, en horticulture et pour lutter contre les insectes vecteurs de maladies (comme les moustiques). Ils sont absorbés par le sol et les sédiments et sont souvent hydrophobes. Ils adhèrent fortement au milieu environnant. Une bioaccumulation se produit dans la chaîne alimentaire. Ils présentent un danger direct pour la vie aquatique, notamment les poissons, les amphibiens et les invertébrés. Ils perturbent les systèmes nerveux et endocrinien. Ils présentent un risque pour la santé humaine en raison de la contamination de l'eau potable [39].

I.9.5. Produits pharmaceutiques et cosmétiques (PPCPs : Pharmaceuticals and Personal Care Products)

Tels que les hormones utilisées dans les contraceptifs, les analgésiques, les antibiotiques et les anti-inflammatoires. On les retrouve également dans la production pharmaceutique et cosmétique, les eaux usées domestiques et les déchets hospitaliers. La résistance aux antibiotiques, la perturbation bactérienne et la perturbation des communautés microbiennes résultent également de l'utilisation intensive de ces composés et de leur incapacité à les éliminer dans les stations d'épuration. Même en petites quantités (de quelques nanogrammes/litre à quelques microgrammes/litre), ils peuvent être détectés. Perturbateurs endocriniens [40].

I.10. Colorants et pigments synthétiques

Ces colorants sont utilisés dans les industries du textile, du papier, du cuir, du plastique et de l'alimentation. Ils sont directement rejetés dans les eaux usées industrielles. Leurs propriétés comprennent une grande stabilité chimique, une résistance à la lumière, à la chaleur et à la biodégradabilité, une faible biodégradabilité et une forte coloration, même à faibles concentrations. Certains colorants azoïques libèrent des amines aromatiques cancérogènes. Cela provoque une décoloration des cours d'eau, une réduction de la transmission lumineuse et une diminution de la photosynthèse aquatique. Leurs effets nocifs incluent une toxicité directe pour les micro-organismes, les poissons et les plantes aquatiques [41].

I.10.1. Définition du colorant

Un colorant est un produit capable de colorer une substance de manière permanente. Il contient des groupements qui lui confèrent sa couleur : des chromophores, organiques ou inorganiques, naturels ou synthétiques, des pigments, et des groupements qui leur permettent de se fixer aux oxychromes. Des composés aromatiques conjugués (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.) [42]

□ Groupements chromophores

La couleur est déterminée par les groupes suivants: $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{O}$ et $-\text{C}=\text{C}-$. Ce sont des groupes fonctionnels insaturés qui absorbent le rayonnement léger avec de longues longueurs d'onde car elles contiennent des électrons mobiles.

□ Groupement sauxochromes

Les donateurs d'électrons sont souvent ceux qui perturbent le système associé. Ils intensifient les effets de la coloration des groupes chromophores. Encouragez le déplacement électrique, ce qui améliore l'apparition de la couleur. Ces groupes peuvent être constitués de:

-Forts : Il est représenté par des groupes "amino" ($-\text{NH}_2$) "groupes d'hydroxyde" ($-\text{OH}$) qui se développent la puissance des couleurs.

- Faibles : Ils sont constitués de groupes sulfoniques ($-\text{SO}_3\text{H}$) et carboxyles ($-\text{COOH}$). Ils dissolvent le composé et ne contribuent pas à la coloration.

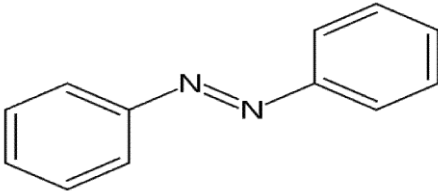
I.10.2. Classification des colorants

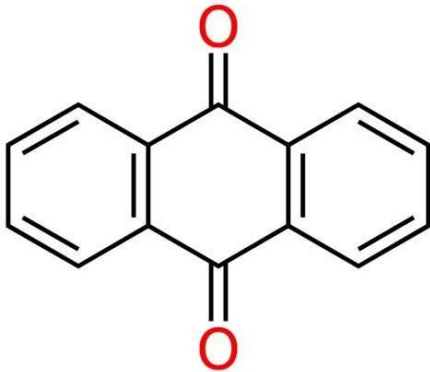
Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [43] :

* **Colorants naturels:** Ce sont des extraits végétaux (indigo, curcumine, safran, urbine, catéchu, curcuma), des extraits animaux comme la cochenille, ou des extraits minéraux comme l'oxyde de fer, le bleu de Prusse, le graphite.

* **Colorants industrielle:** La classification chimique des colorants repose sur la structure de leurs molécules, et notamment sur la nature des groupes actifs qu'ils contiennent (tels que les groupes azoïques, anthraquinones et triphénylméthane) [44].

Tableau I.1 classification du colorant synthétique

Caractéristiques des colorants	Structure
Colorant azoïque : La présence de la molécule d'un azoïque - $\text{N}=\text{N}-$, avec deux noyaux benzénique [45]	
Les colorants polyethnique La présence de groupe chromophore ($-\text{CH}=\text{}$) ou ($-\text{CR}=\text{}$) [46]	

Les colorants anthraquinoniques Anthraquinone's general formula demonstrates that the chromophore has a quinonic nucleus that can have amino or hydroxyl groups attached to it. The anthraquinone, the fundamental molecule of this class of dyes, has a quinonic nucleus that is chromogen and displays the chromophore carbonyl group ($>\text{C}=\text{O}$) [46].	
--	--

I.11. Photocatalyse : principe, avantages et limites

La pollution de l'eau est une préoccupation environnementale majeure. Les procédés de traitement conventionnels, tels que la filtration, l'adsorption et la coagulation, sont inefficaces pour éliminer complètement les polluants persistants.

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée (POA) les plus importants, capable d'assurer la décomposition complète des composés organiques persistants en les décomposant intégralement en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques [47].

I.11.1. Principe de la photocatalyse

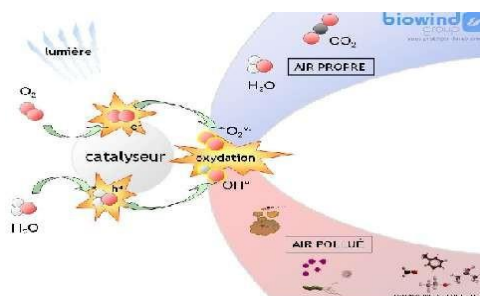
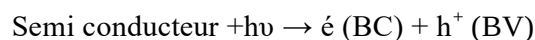


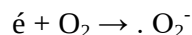
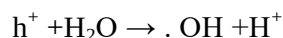
Figure I 7. Principe de photocatalyse

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur tel que TiO_2 ou ZnO , qui sont des oxydes métalliques. Les pérovskites halogénées, comme $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, ont également la capacité d'absorber la lumière et de produire des porteurs de charge actifs.

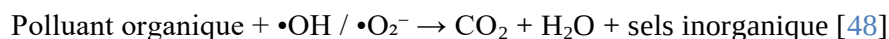
L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite (E) du semi-conducteur excite un électron de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), laissant une trou positive dans VB :



Une réaction d'oxydoréduction se produit entre les électrons (e^-) et les trous (h^+) résultants avec les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur.



Les $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2^-$ résultants sont des radicaux oxygénés (oxydants puissants) capables de décomposer les molécules organiques complexes et de les convertir en produits non toxiques selon la réaction :



I.11.2. Avantages de la photocatalyse

présente de nombreux avantages environnementaux et technologiques, dont le plus important est le traitement des eaux usées :

***Procédé propre et respectueux de l'environnement :**

utilise uniquement de la lumière (naturelle ou artificielle) et de l'oxygène dans les réactions d'oxydation. Elle ne nécessite ni solvants ni réactifs chimiques dangereux.

***Large spectre d'efficacité :**

Très efficace pour la dégradation des contaminants organiques (composés aromatiques, pesticides, solvants, composés pharmaceutiques, colorants, etc.) et assure la désinfection microbiologique.

***Fonctionnement à température et pression ambiantes**

Pour simplifier la mise en œuvre et réduire les coûts énergétiques, la photocatalyse se déroule dans des conditions douces et à grande échelle.

***Réutilisation des catalyseurs**

Ces catalyseurs peuvent être réutilisés plusieurs fois sans perte d'activité par simple lavage. Ce procédé est appelé récupération de catalyseurs solides (par exemple, TiO_2 , ZnO , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$).

***Ne produit aucun résidu toxique**

La photocatalyse réduit le risque de pollution secondaire en minéralisant complètement les composés organiques, contrairement à d'autres procédés de traitement [49].

***Exemple d'application : Dégradation du bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène (MB) est utilisé comme contaminant pour évaluer l'activité photocatalytique des matériaux.



Figure I. 8. Dégradation du bleu de méthylène

I.11.3. Propriétés optoélectroniques de la pérovskite halogénée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ et leur pertinence pour la photocatalyse

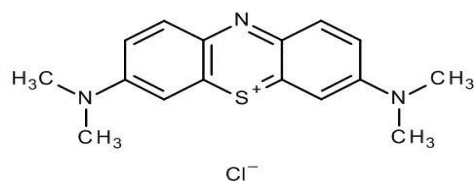
I.11.3.1. Bande passante et propriétés d'absorption

Le MAPbBr_3 est un semi-conducteur bleu-vert (≈ 550 nm) dont la bande interdite se caractérise par une absorption lumineuse intense et une génération rapide d'électrons et de trous directement. Son énergie de bande interdite (E_g) est comprise entre 2,2 et 2,4 eV [50] .

Cela confère au MAPbBr_3 une meilleure stabilité photochimique et de meilleures interactions de surface photoinduites, mais il présente une faible absorption dans l'infrarouge .

I. 11.3.2. Propriétés physiques, chimiques et spectrales du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un solide bleu appartenant à la famille des thiazines. C'est un colorant cationique. Ses principales propriétés sont sa grande solubilité dans l'eau et sa forte absorption dans le visible, atteignant environ 664 nm. Ceci permet l'observation de son spectre à l'aide d'un spectromètre UV-visible. Le bleu de méthylène présente également un coefficient d'extinction molaire élevé ($\epsilon \approx 7,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ce qui facilite la détermination du degré de dégradation du colorant selon la loi de Beer-Lambert grâce à sa grande sensibilité, même à faibles concentrations.



FigureI. 9. la structure chimique de bleu de methylene

I.11.3.3. Justification du choix du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé pour plusieurs raisons essentielles, dont les plus importantes sont :

Ce colorant, particulièrement utilisé dans les industries du papier, du plastique et du textile, est un colorant organique synthétique [51]. Sa charge cationique et sa structure aromatique polycyclique permettent l'étude des mécanismes d'adsorption et des interactions électrostatiques communs aux colorants utilisés dans les procédés de traitement des eaux. Ce colorant facilite la compréhension des processus photocatalytiques fondamentaux grâce à ses mécanismes de photodégradation bien établis, notamment la déméthylation, l'oxydation radicalaire et le clivage des cycles aromatiques. Il peut être détecté spectroscopiquement rapidement, précisément et à moindre coût, sans recourir à des méthodes analytiques complexes [52].

Enfin, le bleu de méthylène est largement utilisé, facilement disponible et stable, ce qui permet des comparaisons fiables entre différentes œuvres d'art.

I.12. Conclusion

Depuis sa découverte, la structure des pérovskites a révolutionné plusieurs domaines scientifiques, notamment en électronique, en supraconductivité et en photovoltaïque. Aujourd'hui, les cellules solaires à pérovskites représentent une alternative prometteuse aux cellules traditionnelles en silicium

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, also known as methylammonium lead bromide, is a halide perovskite material with a cubic or tetragonal crystal structure. It is widely studied for its optoelectronic properties and applications in light-emitting diodes (LEDs), solar cells, and photodetectors.

Le bromure de plomb méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) est un matériau pérovskite hybride organique-inorganique qui présente des propriétés structurales intéressantes en fonction de la température. À température ambiante, il adopte une structure cubique avec le groupe d'espace Pm_3m et une constante de réseau $a = 5,93129 \text{ \AA}$. Dans cette configuration, le cation CH_3NH_3^+ est situé au centre d'un cube formé par des octaèdres PbBr_6 connectés par leurs sommets.

En abaissant la température, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ subit des transitions de phase vers des structures de symétrie inférieure. À environ 236 K, il passe à une phase tétragonale avec le groupe d'espace I4/mcm , caractérisée par des constantes de réseau $a = b = 8,32 \text{ \AA}$ et $c = 11,83 \text{ \AA}$. En dessous de 154 K, une autre transition se produit vers une phase orthorhombique.

Ces transitions de phase sont principalement dues aux réorientations des cations organiques CH_3NH_3^+ au sein du réseau inorganique PbBr_3^- , influençant ainsi les propriétés optiques et électroniques du matériau.

Des études sous haute pression ont également révélé des transitions de phase supplémentaires. Par exemple, une nouvelle phase cristalline a été observée à 4,6 GPa, contredisant les études antérieures qui suggéraient une amorphisation dans cette gamme de pression.

Ces propriétés structurales font de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ un matériau prometteur pour diverses applications optoélectroniques, notamment dans les dispositifs émetteurs de lumière et les cellules solaires.

Référence

- [1] Rose, G. (1839). Mémoires de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg.
- [2] Oldschmidt, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14, 477–485.
- [3] Megaw, H. D. (1945). The structure of BaTiO₃. *Proceedings of the Royal Society A*, 189, 261-283 <https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0038>
- [4] Bednorz, J. G., & Müller, K. A. (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64, 189–193 [doi10.1007/BF01303701](https://doi.org/10.1007/BF01303701)
- [5] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051 <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [6] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107), 643–647 DOI: [10.1126/science.1228604](https://doi.org/10.1126/science.1228604)
- [7] Goodenough, J. B. (2000). Conducteurs à ions oxydes par conception. *Nature*, 404(6780), 821-823. Ramesh, R., & Spaldin, N. A. (2007). Multiferroics: Progress and prospects in thin films. *Nature Materials*, 6(1), 21-29. DOI: [10.1038/nmat1805](https://doi.org/10.1038/nmat1805)
- [8] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051 <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [9] Snaith, H. J. (2013). Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(21), 3623-3630 <https://doi.org/10.1021/jz4020162>
- [10] Slavney, A. H. (2016). Defect-tolerant lead-free double perovskite Cs₂AgBiBr₆. *Journal of the American Chemical Society*, 138(7), 2138-2141. Serrano-Sánchez, F., et al. (2016). Double perovskites: An emerging family of multifunctional oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(24), 9356-9374 DOI:[10.1002/adfm.202105898](https://doi.org/10.1002/adfm.202105898)
- [11] Stoumpos, C. C., Cao, D., Clark, D., Young, J. (2016). Ruddlesden-Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors. *Chemistry of Materials*, 28(8), 2852-2867 DOI:[10.1021/acs.chemmater.6b00847](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00847)
- [12] Smith, M. D. (2018). Structural versatility of hybrid perovskite materials. *Chemical Reviews*, 118(7), 3100-3138

- [13] A. Kojima., Teshima , K., Shirai, Y ., Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," J. Am. Chem. Soc., 131, 6050-6051 <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [14] L. Protesescu., Yakunin, S., Bodnarchuk, M.I., Krieg, K., Caputo, R., Hendon, C.H., Yang, R.S., Walsh, A., Kovalenko, M.V. (2015). Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut," Nano Lett., 15, 3692-3696 (2015) <https://doi.org/10.1021/nl5048779>
- [15] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. Journal of the American Chemical Society, 131(17), 6050-6051. DOI: [10.1021/ja809598r](https://doi.org/10.1021/ja809598r)
- [16] Ping, F., Gu, D., Liang, G., Luo, J. (2016). High-performance perovskite CH₃NH₃PbI₃ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition. Journal of science.6(1). 29910 DOI:[10.1038/srep29910](https://doi.org/10.1038/srep29910)
- [18] Kim, j.y., Lee, J-W., Jung, H.S., Shin, J., N-G Park. High-Performance Perovskite Solar Cells. Journal of Chem. Rev. 120 (15). 7867–7918 <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>
- [19] S-HTurren-Cruz, S-H ., Hagfeldt, A., Saliba, M. (2018). Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. Journal of Science. 26;362(6413). 449-453 doi: [10.1126/science.aat3583](https://doi.org/10.1126/science.aat3583).
- [20] Docampo, P., Hanusch, F.C., Giesbrecht, N., Angloher, P. (2014). Influence of the orientation of methylammonium lead iodide perovskite crystals on solar cell performance. Journal of APL Materials. 2(8). 081508 DOI:[10.1063/1.4890244](https://doi.org/10.1063/1.4890244)
- [21] Wehrenfennig, C. (2014). "The electronic surface states of CH₃NH₃PbX₃. Journal of Materials Chemistry A, 2, 17145–17152 DOI:[10.1021/jp509460h](https://doi.org/10.1021/jp509460h)
- [22] Tan, Z-K., Moghaddam, R.S., Lai, M.L., Docampo, p., Higler, R., Deschler, F., Price, M., Sadhanala, A., Pazos, M.L., Credgington, D., Hanusch, F., Bein, T., Snaith, J.H., Friend, R.H. (2014). "Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite." Nature Nanotechnology, 9(9), 687–692. DOI: [10.1038/nnano.2014.149](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.149)
- [23] Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C.H., Yang, R.X., Walsh, A., Kovalenko, M.V. (2015). "Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials." Nano Letters, 15(6), 3692–3696. DOI: [10.1021/nl504877](https://doi.org/10.1021/nl504877)
- [24] Zhang, F. (2016). Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology." ACS Nano, 10(1), 679–688. DOI: [10.1021/acsnano.5b05532](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05532)
- [25] Valastro, S. et al., Preventing lead leakage in perovskite solar cells with a sustainable titanium dioxide sponge, Nature Sustainability, 2023. doi:[10.1038/s41893-023-01120-w](https://doi.org/10.1038/s41893-023-01120-w)

- [26] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [27] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107), 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
- [28] Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Hao, X. (2022). Solar cell efficiency tables (version 60). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 30(7), 687–701. <https://doi.org/10.1002/pip.3544>
- [29] Albero, J., Asiri, A. M., & García, H. (2016). Influence of the composition of hybrid perovskites on their performance in solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(12), 4353–4364. <https://doi.org/10.1039/C6TA00334>
- [30] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [31] Sanwan Liu, Vasudevan P. Biju, Yabing Qi, Wei Chen & Zonghao Liu. (2023). Recent progress in the development of high-efficiency inverted perovskite solar cells
NPG Asia Materials 15, 27 <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [32] Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240), 1234–1237. <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>
- [33] Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T. B., Duan, H. S., . Yang, Y. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345(6196), 542–546. <https://doi.org/10.1126/science.1254050>
- [34] Wang,G.(2024). Usage de phthalimide N-alkylammonium iodures comme passivant de surface. PCE passe de 19,76 % à 21,30 %, avec 80 % de rendement maintenu après 2 400 h en atmosphère ambiante sans encapsulation <https://doi.org/10.1021/ja80959>
- [35] Bryant, D.(2016). Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 9, 1655–1660
- [36] Gaur, N., Dutta, D., Singh, A., Dubey, R., & Kamboj, D. V. (2022).Recent advances in the elimination of persistent organic pollutants by photocatalysis. *Frontiers in Environmental Science*. 10 | <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.872514>

- [37] Das, R., Raj, D. Sources, distribution, and impacts of emerging contaminants – a critical review on contamination of landfill leachate. (2025). [17, 100602https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100602](https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100602)
- [38] Ahmad, M., Ahmad, F.A., Abdulrahman, A., Alsayegh , M., Abdullah, Z AlShahrani, M., Muzammil, K., Saati, A.A., Wahab, S., , Elbendary, E.Y., Kambal, N., Abdelrahman, M.H., Hussain, S. (2024). Pesticides impacts on human health and the environment with their mechanisms of action and possible countermeasures. [10.7, 2912https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29128](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29128)
- [39] Rajmohan, K.S., Chandrasekaran, R., , Varjani, S. (2020).A Review on Occurrence of Pesticides in Environment and Current Technologies for Their Remediation and Management 14;60(2), 125–138. doi: [10.1007/s12088-019-00841-x](https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x)
- [40] Ismail, M., Akhtar, K., Khan, M. Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyesand their Catalytic Bio-Remediation. 25(34), 3653-3671DOI:[10.2174/1381612825666191021142026](https://doi.org/10.2174/1381612825666191021142026)
- [41] Sun, L., Li, X., Yan, Y.,Chang, Z., Li, M., Gou, F., Rong, B. (2025). Rapid and Simultaneous Detection of Petroleum Hydrocarbons and Organic Pesticides in Soil Based on Electronic Nose .Sensors , 25(2), 380 <https://doi.org/10.3390/s25020380>
- [42] Langhals, H. ColorChemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger. (2004).43(40), 5291-5292 <https://doi.org/10.1002/anie.200385122>

- [43] Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. (2022) Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. 6(1), e03271 <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>
- [44] Alegbe, E.O., Uthman, T.O. (2024). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. 10(13). :e33646. doi: [10.1016/j.heliyon.2024.e33646](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646)
- [45] Eltaboni, F., Bader, N., El-Kailany, R., Elsharif, N., Ahmida, A. (2022). Chemistry and Applications of Azo. Chemistry and Applications of Azo Dyes: A Comprehensive Review.4(4). 313-330 <https://doi.org/10.22034/jcr.2022.349827.1177>
- [46] AbdAlrazzak, N., Synthesis of new reactive azo dyes and their photocatalytic degradation using photocatalyst ZNO sensitized by visible light. (2025). Chem Rev Lett. 8, 260-266. <https://doi.org/10.22034/crl.2024.472921.1403>
- [47] Fujishima, A., Honda, K. (1972), Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. 238(5358):37-8. doi: [10.1038/238037a0](https://doi.org/10.1038/238037a0).
- [48] Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. 53(1), 115-129 [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- [49] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, water-research, 44(10), 2997-3027 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- [50] Herrmann, J.-M., (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today. 1(5), 115-129 [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- [51] Herrmann, J.-M., (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today. 1(5), 115-129 [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- [52] Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., Ruan, R. (2020). Journal of Cleaner Production. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. 26, 121725 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>

CHAPITRE II

Méthode et caractérisation

Introduction

Ce chapitre est consacré aux moyens expérimentaux utilisés lors de ce travail de thèse. Au début, Je vais décrire le procédé de dip-coating utilisé pour le dépôt des couches minces étudiées, les étapes de préparations et de nettoyage des substrats utilisés et les conditions de dispositions. Suivie par une représentation des techniques de caractérisations physico-chimiques, afin de caractériser la nature des couches minces, de permettre d'optimiser les conditions de dépôt et de déterminer l'influence de divers paramètres sur leurs performances. La caractérisation de leurs propriétés physiques exige la connaissance de la composition, de la structure cristalline et de la morphologie de ces couches. Enfin les propriétés photoélectrique que nous avons mises en œuvre. Dans le but d'obtenir des couches présentant les meilleures propriétés optiques et photocatalytiques ; nous avons Méthodes de caractérisation

II.1.

Définition d'une couche mince

Contrairement à un matériau massif, dont l'épaisseur dépasse 100 microns, un film mince est composé d'une substance d'épaisseur très faible (de quelques dizaines d'angströms à quelques dizaines de microns). Du fait de sa minceur, l'influence de la surface sur les propriétés intrinsèques du matériau est cruciale. Dans les matériaux massifs, cette influence est généralement négligée. En revanche, dans un film mince, l'effet d'anisotropie est très marqué

Un film mince ne peut être créé sans substrat pour le supporter et auquel il doit adhérer en raison de son épaisseur extrêmement faible. Ce substrat sert généralement à manipuler et à utiliser le film mince. La formation du film mince, ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques et électriques, sont fortement influencées par la structure du substrat [1].

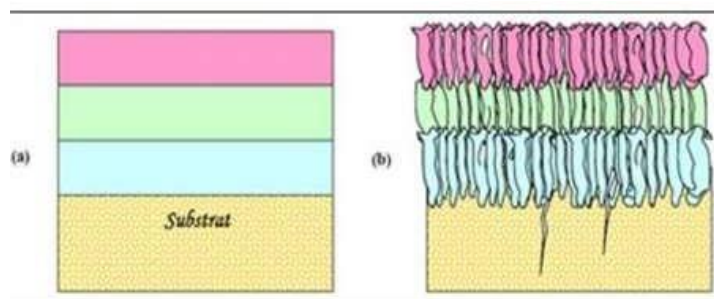


Figure II.1. structure des couches minces : (a) théorique, (b) réelle.

II.2. Avantages des couches minces

Une couche mince peut être utilisée pour modifier les caractéristiques d'un matériau massif ou pour ses propriétés uniques. Généralement, la production d'une couche mince vise à reproduire, à une échelle beaucoup plus réduite, les caractéristiques d'un matériau massif.

Cette fine couche, qui peut être constituée du même matériau que le substrat ou d'une substance totalement différente, est utilisée pour modifier les caractéristiques d'un matériau massif (le substrat). Le dépôt à grande échelle présente parfois un rapport coût-bénéfice défavorable.

II.3. Applications des couches minces

Dans plusieurs secteurs, notamment la microélectronique et la nanoélectronique, les couches minces représentent une technologie d'avenir. Leurs avantages incluent la possibilité de dépôt sur de nombreux types de substrats (rigides, flexibles, etc.) et des coûts de fabrication réduits.

Les couches minces trouvent diverses applications dans [2]:

- ❑ **Mécanique** : revêtements tribologiques (barrières de diffusion, résistance à l'usure, à l'érosion et à l'abrasion, lubrification à sec).
- ❑ **Optique** : comprend la photodétection, les écrans plats, les revêtements antireflets, les supports de miroirs, les applications ophtalmiques et les guides optiques (contrôle de l'énergie dans les automobiles, l'architecture, la conversion d'énergie, etc.).
- ❑ **Microélectronique** : Les jonctions PN, les diodes, les transistors, les matériaux piézoélectriques, les lampes LED et les supraconducteurs sont des exemples de microélectronique.
- ❑ **Chimie** : revêtements catalytiques, capteurs de gaz
- ❑ **Thermique** : l'application d'une couche barrière thermique, par exemple, abaisse la température de surface du métal dans les ailettes du réacteur, améliorant ainsi les performances du réacteur en augmentant la température interne.
- ❑ **Biologie** : matériaux biocompatibles, bio puces, micro capteurs biologiques, etc.
- ❑ **Micro et nanotechnologie** : Les capteurs mécaniques et chimiques, la micro fluide, les actionneurs, les détecteurs, l'optique adaptative et la nanophotonique sont des exemples de micro et nanotechnologies.
- ❑ **Magnétique** : Les composants magnétiques comprennent les capteurs, les dispositifs de sécurité et la mémoire informatique.
- ❑ **Décoration** : bijoux, montres, lunettes, bijoux, montres, équipements de maison...

II.4. Étapes de fabrication des couches minces

Le dépôt de couches minces comprend quatre étapes (Figure II.2).

Le schéma suivant (Figure II.2) illustre ces étapes :

- ❑ **La source** : qui peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz, est le composant fondamental du film mince qui sera créé.
- ❑ **Transport** : La vaporisation est le procédé par lequel l'ingrédient solide est transporté vers le substrat. L'évaporation thermique, le faisceau d'électrons, l'ablation laser ou les ions positifs peuvent tous réaliser ce transport.
Dans d'autres cas, le matériau de base est soit un liquide, soit un gaz présentant une pression de vapeur suffisante pour permettre son transport à des températures modérées.
- ❑ **Dépôt du film** : Les caractéristiques de surface du substrat, le transport et la source influencent tous le dépôt du film.
- ❑ **Analyse** : Le contrôle du film fini est la dernière étape du processus de production. La mesure directe des caractéristiques essentielles du matériau constitue le premier niveau de contrôle. Afin d'optimiser le processus de production, des tests spécifiques doivent être réalisés si les résultats analytiques sont insuffisants.

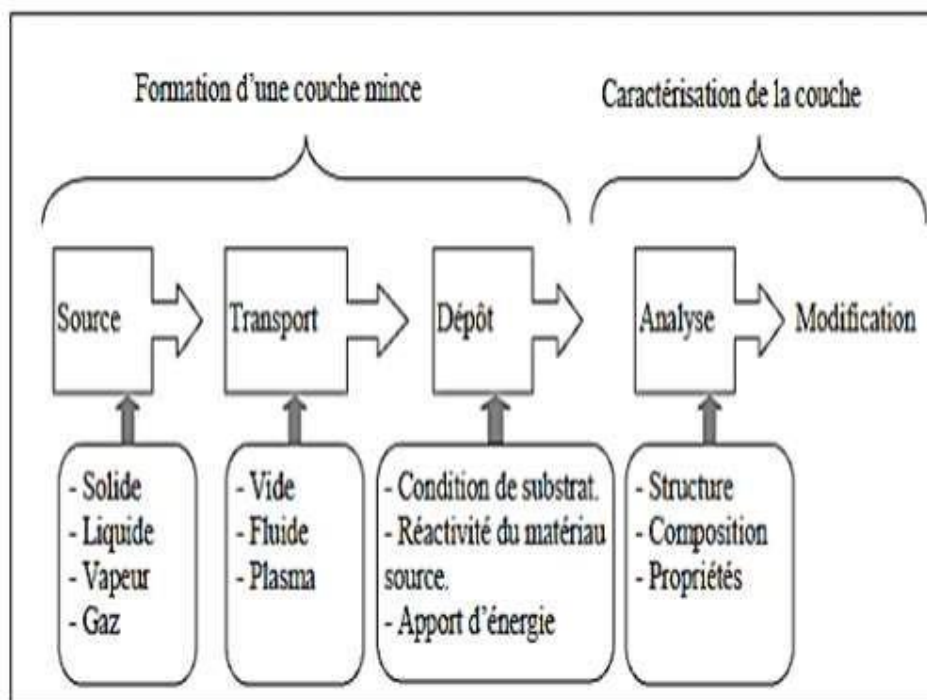


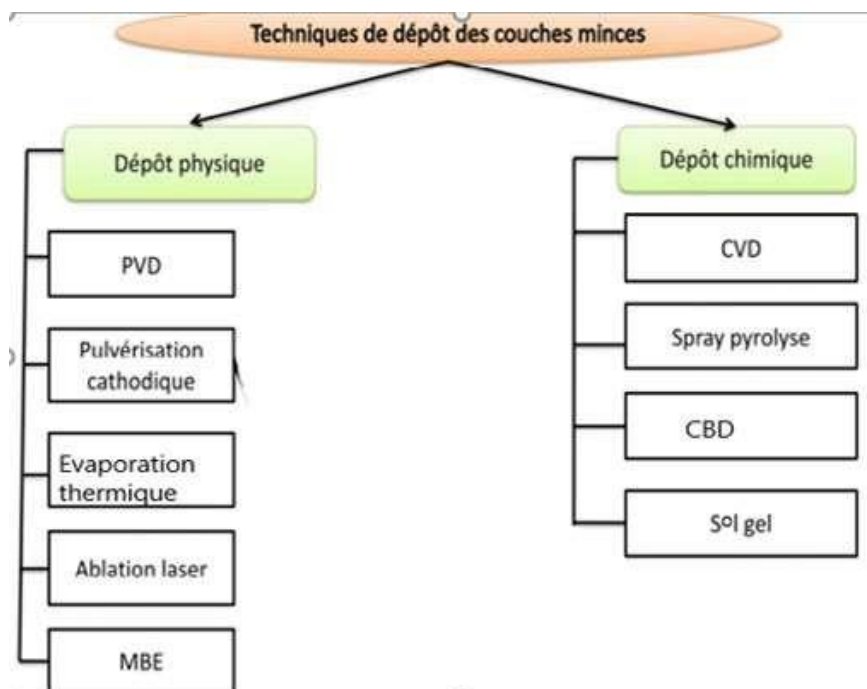
Figure II.2. Diagramme illustrant le processus de fabrication des couches minces [3]

II.5. Techniques générales de dépôt de couches minces

Le procédé de fabrication d'une couche mince est crucial, car la méthode de dépôt détermine les caractéristiques physiques du matériau final. Il est donc essentiel de choisir la technique de fabrication la plus adaptée à l'usage prévu et de maîtriser au mieux les paramètres de fabrication.

Les techniques de fabrication de couches minces se répartissent en deux grandes catégories : (Figure II.3)

- ☐ La recherche utilise souvent des techniques de dépôt physique, qui nécessitent une atmosphère sous vide et des machines lourdes.
- ☐ Du fait de leur rendement plus élevé, les procédés chimiques sont également utilisés dans l'industrie.



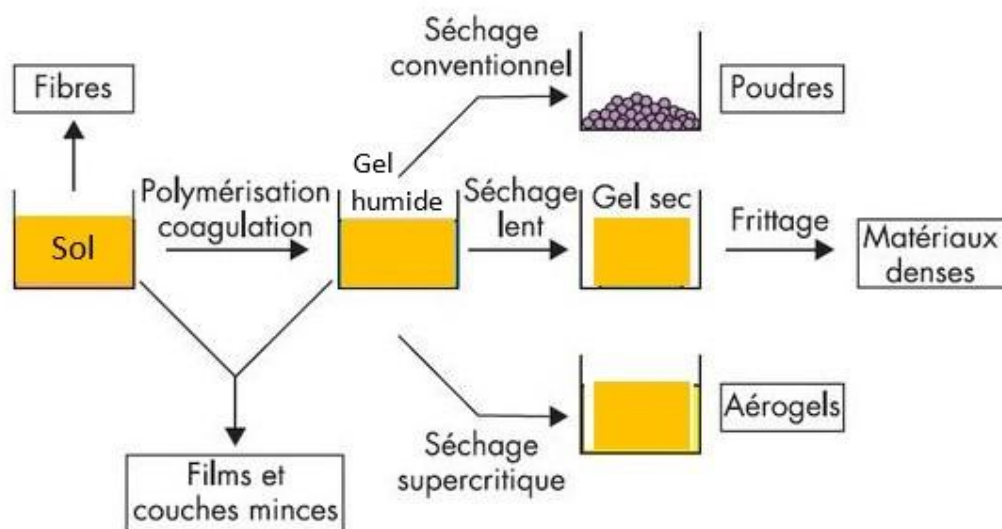
Figures II.3 Diagramme illustrant les nombreuses méthodes de dépôt de couches minces

II.5.1. Techniques chimiques

Les procédés chimiques comprennent la décomposition des molécules ou les réactions chimiques pour créer des matériaux.

a. La technique sol-gel

Une solution à base de précurseurs en phase liquide est transformée en solide par une série de réactions chimiques de polymérisation à température ambiante. C'est le principe fondamental du procédé sol-gel (acronyme de « gélification en solution »).



Figures II.4. Schéma de principe de la méthode de sol-gel [4]

❏ Le dip-coating

Le procédé de revêtement par immersion consiste à immerger le substrat dans la solution à déposer, puis à le retirer à vitesse constante. La figure II.5 illustre les trois phases de ce procédé : immersion, retrait et évaporation du solvant à température ambiante. Cette technologie permet la fabrication de couches épaisses en ajustant la composition de la solution, la vitesse de dépôt, le nombre de couches déposées et le traitement thermique approprié.

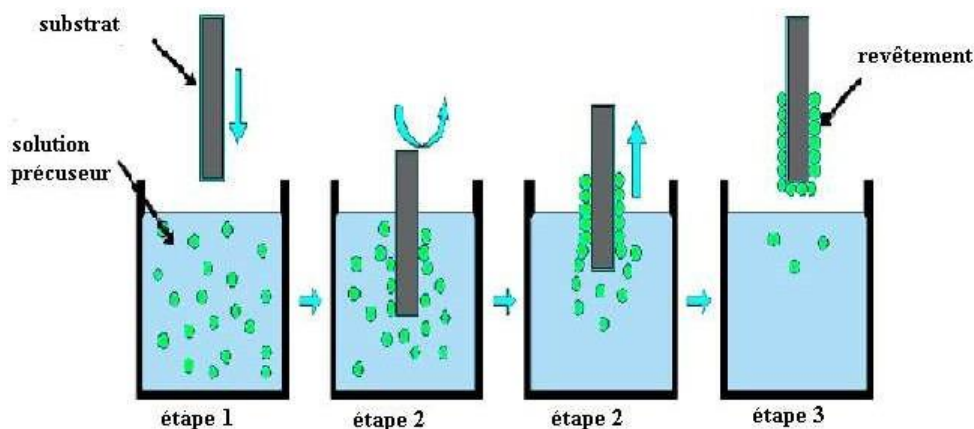


Figure II. 5. Schéma représentant le principe de préparation de film mince par La méthode de [5]

☐ Le procédé de centrifugation ou d'enduction par rotation

Il consiste à déposer par centrifugation un échantillon de terre ou de gel sur un substrat tournant à grande vitesse (plusieurs milliers de tours par minute) à l'aide d'une filière. Ce procédé se décompose généralement en quatre phases. Tout d'abord, une quantité importante de terre est déposée sur le substrat immobile.

Le liquide s'étale ensuite sous l'effet de la rotation du substrat.

Le liquide déposé en excès est expulsé par la centrifugeuse.

Le gel se forme finalement par évaporation des solvants.

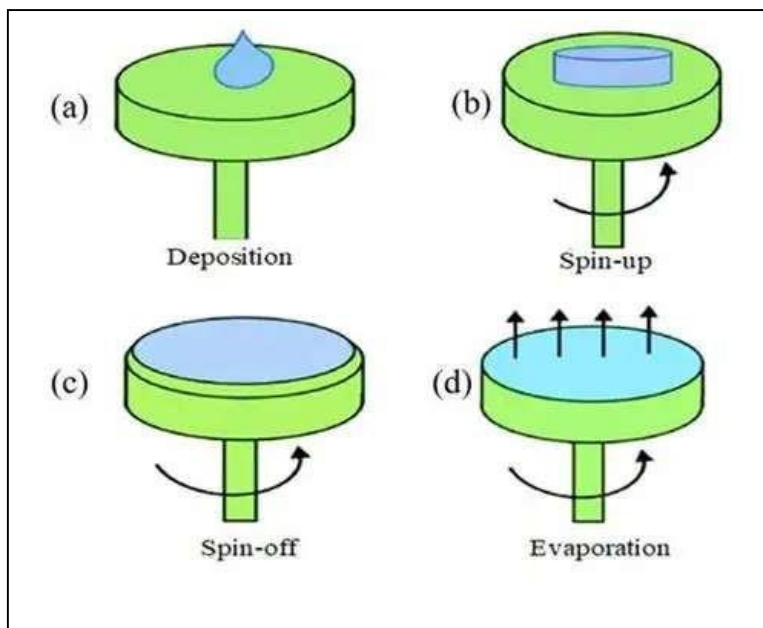


Figure II. 6 Schéma illustrant comment le procédé de filage est utilisé pour préparer des films minces [6]

☐ Les avantages de la méthode sol-gel

Elle nécessite moins d'équipement et est donc moins coûteuse. Le dépôt d'un mélange d'oxydes est relativement simple. Il est possible de déposer des couches sur une grande surface. Cette méthode permet de produire des matériaux de diverses manières, notamment des films minces, des fibres, des poudres, des monolithes, etc.

II.6. Techniques de caractérisations des couches minces

II.6.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) fournit des informations à la fois structurales (déformations, gradients de déformation, etc.) et microstructurales (taille, forme des cristaux et leur distribution). Elle est principalement utilisée pour les matériaux cristallins (poudres, monocristaux ou polycristallins). En effet, cette technique est limitée aux milieux cristallins présentant les propriétés de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes constitutifs dans des plans réticulaires tridimensionnels. De ce fait, les atomes sont

organisés en plans réticulaires relativement denses, identifiés par leurs coordonnées dans un système de coordonnées spatiales (h , k et l). Ainsi, la technique permet de distinguer clairement les produits cristallins des produits amorphes (verres, etc.) [7].

. De plus, cette méthode permet la caractérisation des contraintes résiduelles dans de petits volumes cristallins et l'étude indépendante des différentes phases au sein d'un matériau [8].

Par conséquent, les raies spectrales de diffraction des rayons X (DRX) peuvent se déplacer et s'élargir sous l'effet de tensions internes. Un changement des paramètres de maille, induit par des contraintes ou l'influence d'atomes étrangers dans le réseau cristallin, se caractérise par une dérive des pics de diffraction. La taille des cristallites peut également être déduite de la largeur des pics de diffraction.

❓ Principe de la technique

La diffraction des rayons X est décrite par la relation de *Bragg*:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II. 1})$$

Où

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h , k , l consécutifs.

θ : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion ($n=1$ dans notre cas).

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

La surface de l'échantillon est mise en rotation autour d'un axe parallèle à celle-ci, selon une configuration θ - 2θ . Une fente de 1 mm de large reçoit le faisceau de rayons X collimaté, et deux fentes de collimation, de rayon goniométrique 217,5 mm, dirigent le faisceau diffracté par la surface vers un détecteur. Après réception du signal par le détecteur, celui-ci est amplifié et enregistré. L'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe peut être modifié en faisant tourner l'échantillon autour de l'axe du diffractomètre. Ainsi, la direction du faisceau incident et celle du détecteur mobile forment un angle 2θ (Figure. II.7).

La largeur des raies nous renseigne sur la taille D des cristaux diffractant selon la loi de Scherrer:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II. 2})$$

Ou :

β (°): la largeur à mi-hauteur (FWHM).

λ (Å): la longueur de la raie utilisée comme source.

θ (°) : l'angle de Bragg.

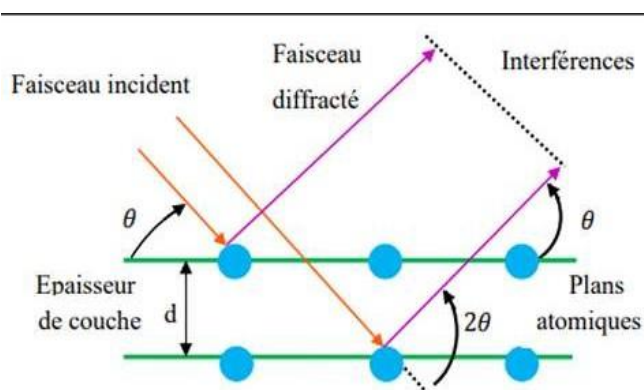


Figure II.7. Famille de plans cristallins en condition de Bragg [9]

Les paramètres de maille des réseaux cristallins sont calculés à partir de la loi de *Bragg*. Dans le cas de la structure cubique à faces centrées (c.f.c) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, le paramètre de maille est :

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II. 3})$$

Un diffractomètre « *Burker D8 Advance* » a été utilisé en incidence rasante. Le rayonnement incident est donné par la raie $K\alpha$ du cuivre ($K\alpha_{\text{Cu}}$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)). Les valeurs de la tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X sont choisies

proches de 40 KV et 40 mA respectivement. Les échantillons sont balayés avec une vitesse de 0.1 à 1/Set l'étendue de l'analyse était comprise entre 10° et 80°.

Par identification à l'aide de fiches de référence JCPDS de la base de données, on peut analyser les diffractogrammes obtenus et déterminer la nature cristallographique de chaque échantillon: amorphe ou cristallisé. Dans le cas où l'échantillon est cristallisé, on peut déduire le réseau de Bravais, la variation des paramètres du réseau ainsi que texture éventuelle.

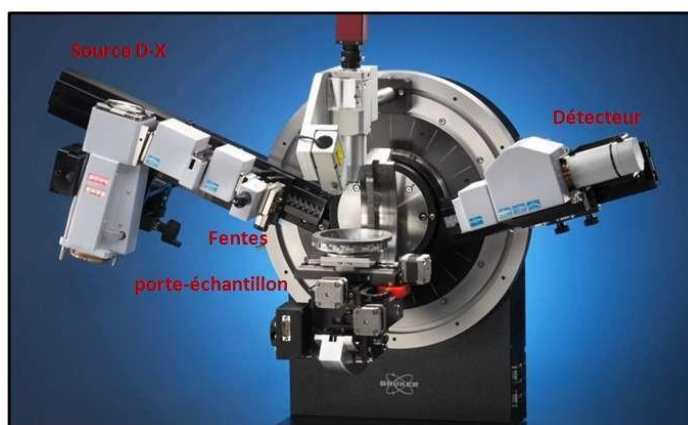


Figure II.8. Diffractomètre D8-Discover de Bruker

II.6.2 Caractérisations morphologique

II.6.2.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation morphologique utilisée pour l'étude de tout type de matériaux, notamment à cause de sa simplicité de manipulation et son mode d'analyse par la spectroscopie EDS à l'échelle micrométrique. Cependant, l'étude des nanomatériaux nécessite un microscope performant, à savoir un ME.B équipé d'un canon à émission de champ appelé MEB-FEG, pour y gagner une meilleure résolution par rapport au M.E.B classique.

Ces observations apportent également des compléments d'informations sur le mode de croissance des couches, l'épaisseur des revêtements, la taille des grains et les interfaces film-substrat. On peut observer des images de surface pratiquement pour tous les matériaux avec une grande profondeur de champ.



Figure II.9. Microscope électronique à balayage

2 Principe de la technique

Le principe du microscope électronique à balayage (M.E.B) consiste à explorer la surface de l'échantillon par balayage d'un faisceau d'électrons et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident (Figure. II.6). En microscope électronique à balayage (M.E.B), on travaille sous vide primaire de l'ordre de 10^{-4} et 10^{-5} Pa avec une tension d'accélération (5 et 30 KV) pour toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Les électrons sont obtenus en chauffant un filament de tungstène. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit d'un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel.

M.E.B a été utilisé dans cette étude, l'un est de type « TESCAN VEGA3 de tension d'accélération de 5 kv à 30 kv », a été réalisé au niveau de université de Biskra , est équipé de deux techniques de microanalyses X (MEB-EDS) pour quantifier la composition de nos couches. Et l'autre c'est un MEB-FEG. Ce type de microscope permet de travailler à faible tension d'accélération ce qui permet d'augmenter la résolution jusqu'à une dizaine de nanomètres.

II.6.3. Spectrophotométrie UV-visible [10]

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil essentiel pour la caractérisation optique d'échantillons transparents. Elle est notamment utilisée pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la petite taille des cristallites. La transmittance, la bande interdite, l'énergie d'activation, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, et bien d'autres paramètres peuvent être mesurés à l'aide d'un spectromètre. La structure électronique des atomes, ions ou molécules est perturbée lorsqu'un matériau absorbe de la lumière dans les spectres visible et ultraviolet. Pour passer d'un niveau d'énergie bas à un niveau d'énergie haut, un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie. Ces transitions électroniques se produisent entre 200 et 350 nm dans le spectre ultraviolet et entre 350 et 800 nm dans le visible.

Une substance homogène traversée par la lumière en absorbe une partie. Selon leur énergie, les différents rayonnements composant le faisceau incident sont absorbés différemment ; les rayonnements transmis sont ainsi caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique repose sur l'étude de la variation de l'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration de ses constituants. En comparant l'absorption relative de la lumière d'un médicament à celle d'un composé de concentration connue, on peut déterminer la concentration d'une substance.

II.6.3.1 Principe de fonctionnement

L'interaction de la lumière électromagnétique avec les matériaux aux longueurs d'onde comprises entre 200 et 1200 nm (de l'UV au proche infrarouge) est le fondement de la spectrophotométrie UV-visible. Le passage d'un électron d'un niveau électronique (orbite moléculaire) à un niveau d'énergie supérieur (niveau excité) sous l'effet du rayonnement est ce qui provoque l'absorption du rayonnement par les molécules. Chaque chromophore est caractérisé par un spectre de transmittance T (rapport entre l'intensité du faisceau transmis par un échantillon I et l'intensité initiale I_0) ou un spectre d'absorbance A , égal à $\log(T)$.

Plus formellement, un spectrophotomètre se compose (figure II.18) : d'une source lumineuse (une ou plusieurs lampes, selon la gamme spectrale) ; d'un système de sélection du

faisceau (filtres, monochromateur à réseau) ; d'un compartiment où est déposé l'échantillon ; et d'un ou plusieurs détecteurs (photodiodes, photomultiplicateurs).

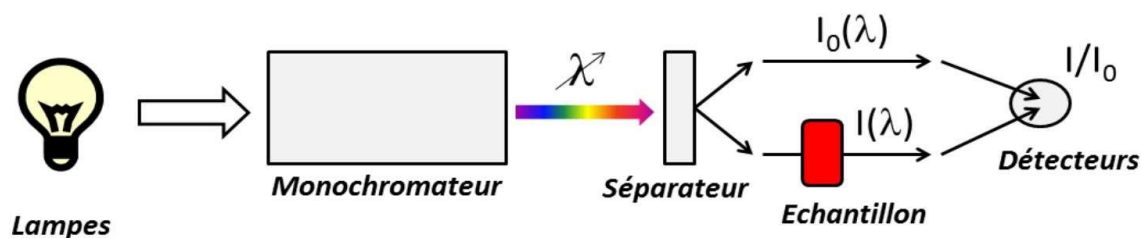


Figure II.10. Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible

II.6.3.2 Propriétés optiques

Cette étude s'appuie sur les propriétés optiques des matériaux, notamment sous l'effet de la lumière visible, du rayonnement ultraviolet et du rayonnement infrarouge, où se produisent des réactions d'absorption, de transmission, de réflexion et d'émission. Ces réactions dépendent de la structure électronique, de la composition chimique et de la forme du matériau. Cette étude est fondamentale pour comprendre et améliorer les performances des matériaux utilisés en photocatalyse, dans les capteurs photoniques et les cellules photoélectriques [11,12].

L'efficacité d'un matériau à absorber la lumière et à générer des porteurs de charge (électrons et trous) est déterminée par les dispositifs de conversion d'énergie.

2 Interaction de la lumière avec la matière

La réflexion (R) à la surface, la transmission (T) à l'intérieur du matériau et l'absorption (A) des photons par les électrons du réseau cristallin sont quelques-uns des phénomènes physiques qui peuvent se produire lorsqu'un faisceau lumineux pénètre dans un matériau.

Ces processus respectent le principe de conservation de l'énergie [13].

$$R+T+A=1$$

Le passage d'un électron d'un niveau d'énergie inférieur (souvent la bande de valence) à un niveau d'énergie supérieur (la bande de conduction) est appelé absorption. L'énergie du photon incident, qui peut être représentée comme suit, détermine cette excitation :

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Où

h : la constante de Planck

ν : la fréquence du rayonnement

c : la vitesse de la lumière

λ : la longueur d'onde [14]

2 Énergie de bande interdite et absorption optique

L'un des phénomènes les plus importants pour la description des matériaux semi-conducteurs et des oxydes est l'absorption optique. Elle représente la probabilité d'une transition électrique entre les bandes de conduction et de valence.

La loi de Beer-Lambert définit le coefficient d'absorption (α) comme suit :

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

Où

I : est l'intensité incidente

I_0 : est l'intensité transmise

d : l'épaisseur de l'échantillon [15]

Les courbes de Tauc sont généralement utilisées pour déterminer la bande interdite optique (E_g) en fonction de la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Où

A : est une constante

n : dépend de la nature de la transition ($n = \frac{1}{2}$ pour une transition directe autorisée, $n = 2$ pour une transition indirecte autorisée).

La partie du spectre que le matériau peut absorber est déterminée par l'énergie de sa bande interdite. Une bonne absorption de la lumière visible est possible grâce à une bande interdite étroite ($\approx 1,5 - 2,5$ eV), ce qui est particulièrement avantageux pour les applications de photocatalyse [16].

2 Indice de réfraction, transmission et réflexion

La transmission désigne la portion de lumière qui traverse le matériau, tandis que la réflexion correspond au retour d'une partie du rayonnement incident vers la surface du matériau. La loi de Snell-Descartes régit ces phénomènes :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

L'indice de réfraction (n) donne des informations sur la polarisation électrique du matériau ainsi que sur la vitesse à laquelle la lumière le traverse.

La réduction de l'intensité d'un faisceau lumineux due à l'absorption est mesurée par le coefficient d'extinction (k).

L'indice de réfraction, complexe, est défini par ces deux facteurs [17] :

$$\tilde{n} = n + ik$$

L'ellipsométrie spectroscopique, la réflectométrie ou la spectroscopie UV-Visible-NIR peuvent être utilisées pour déterminer les valeurs de n et k , permettant ainsi de décrire la réponse optique complète du matériau [18].

II.6.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse vibrationnelle permettant d'identifier la composition chimique des constituants d'un échantillon, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Cette technique repose sur l'absorption de la lumière infrarouge par les liaisons chimiques des molécules. Une « empreinte numérique » de la composition étudiée peut être obtenue, chaque type de liaison (C–H, O–H, C=O, N–H, etc.) présentant une fréquence de vibration caractéristique [19].



Figure II.11. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Principe

Les vibrations moléculaires résultent de l'absorption de longueurs d'onde spécifiques du rayonnement infrarouge lors de son interaction avec la matière. L'analyse de ces absorptions permet d'identifier les groupes fonctionnels présents. Le nombre d'onde (cm^{-1}), compris entre 4000 et 4000 cm^{-1} , est couramment utilisé pour représenter le spectre infrarouge. Le signal brut mesuré (interférogramme) est transformé en un spectre infrarouge classique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ce qui permet d'obtenir l'intensité absorbée en fonction du nombre d'onde [20].

2 Application

La spectroscopie FTIR est fréquemment utilisée pour :

Déterminer quelles substances organiques et inorganiques possèdent des groupes fonctionnels.

Étudier les interactions chimiques entre différents matériaux (par exemple, dans des films minces hybrides ou composites).

Suivre des processus chimiques tels que la polymérisation, l'oxydation et la dégradation [21].

Décrire les modifications de surface ou les processus d'adsorption sur des matériaux photocatalytiques comme les pérovskites halogénées ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) [22,23].

II.6.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode optique non destructive basée sur l'interaction entre la lumière et la matière. La majeure partie de la lumière diffusée lors de l'illumination d'un échantillon par un faisceau monochromatique (généralement un laser) correspond à une diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh, au cours de laquelle les photons conservent leur énergie. Cependant, un faible pourcentage de photons subit une diffusion inélastique, où leur énergie fluctue en fonction des vibrations moléculaires du matériau. C.V. Raman a découvert ce phénomène en 1928 ; il est connu sous le nom d'effet Raman [24].

Le spectre Raman, véritable « empreinte digitale » de la substance analysée, résulte des différences d'énergie entre les faisceaux incident et diffusé. Chaque pic du spectre correspond à un mode particulier du réseau cristallin ou à une vibration d'un groupe chimique.

Pour analyser nos échantillons, nous avons utilisé un microscope Raman haute résolution Jobin-Yvon (HORIBA). Bien que la gamme la plus intéressante se situe en dessous de 1000 cm^{-1} , la gamme de déplacement Raman considérée varie et se situe généralement entre 200 et 3000 cm^{-1} . Le microscope Labram est équipé d'un microscope optique Olympus avec différents objectifs : 10x (NA : 0,3), 50x (NA : 0,8) et 100x (NA : 0,9), d'un réseau de diffraction de 600 traits/mm, d'un monochromateur et d'un détecteur Peltier CD à gamme

dynamique 16 bits (1024×256 pixels). Un laser hélium-néon permet l'utilisation d'une longueur d'onde de 632 nm . Les pics d'oxyde de cuivre ont été mis en évidence par ce faisceau.



Figure II.12. Spectre Raman

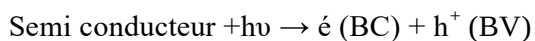
II.7. Principe de la photodétection

Les semi-conducteurs possèdent une structure cristalline, c'est-à-dire qu'ils ont des atomes organisés en réseaux cristallins réguliers. Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à un faisceau lumineux, les photons sont absorbés tant que leur énergie dépasse la bande interdite (E_g). Cela équivaut à l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence aux états excités de la bande de conduction [25], où ils agissent comme des électrons libres qui peuvent parcourir de grandes distances à travers le réseau cristallin lorsqu'un champ électrique est appliqué de l'extérieur ou intrinsèquement. Les trous chargés positivement qui demeurent dans la bande de valence se déplacent d'un site atomique à un autre sous l'effet du champ électrique, participant ainsi à la conduction électrique. Ces deux composantes se combinent pour générer le photocourant [26]. C'est le phénomène de photoconductivité.

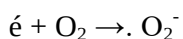
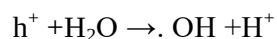
II.8. La dégradation photocatique

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur tel que TiO_2 ou ZnO , qui sont des oxydes métalliques. Les pérovskites halogénées, comme $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, ont également la capacité d'absorber la lumière et de produire des porteurs de charge actifs.

L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite (E) du semi-conducteur excite un électron de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), laissant un trou positif dans VB :



Une réaction d'oxydoréduction se produit entre les électrons (e^-) et les trous (h^+) résultants avec les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur.



Les $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2^-$ résultants sont des radicaux oxygénés (oxydants puissants) capables de décomposer les molécules organiques complexes et de les convertir en produits non toxiques selon la réaction :

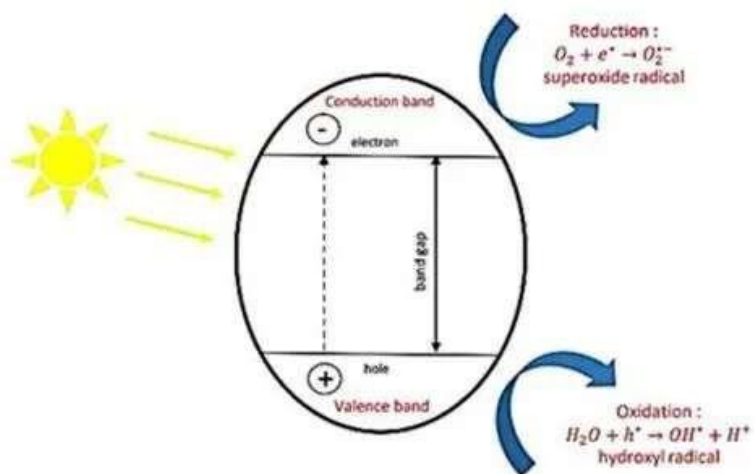
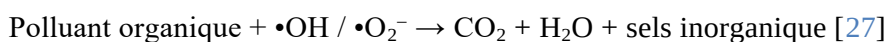


Figure II.13. Principe de photocatalyse

II.9. Conclusion

Ce chapitre présente la technique de dépôt de dip coating et les modes de croissance des couches minces déposées. Les différentes techniques expérimentales de caractérisations structurales, morphologiques, optiques, électriques ont été présentées. Le tableau II.1 résume les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude pour caractériser et déterminer les propriétés des films qu'on a synthétisés.

Propriétés	Techniques	Modèle/ Lieu
Déposition des films	Dip coating	DIP COATING UNIT HOLMARC Model no : HO-TH-02B (Khencela).
Morphologie des couches	MEB	TESCAN VEGA3 (Biskra)
Composition des couches et contamination	EDS	TESCAN VEGA3 (Biskra)
Phases+ structures cristallines+ taille de grains	DRX	D8-Discover de Bruker (Biskra)
Structure et mode de vibration	Raman, FTIR	HORIBA de Jobin-Yvon (UTT), Perkin Elmer modèle 1760-X (khenchela)
Propriétés optique	UV-visible	UV-3101PC (UTT) (Khenchela)

Référence

- [1] A. Derbali, Élaboration et Caractérisations Physico-chimiques des Couches Minces de Sulfure de Zinc (ZnS) En Vue d'applications Photovoltaïques, thèse de doctorat Université Mohamed Kheider Biskra (2018).
- [2] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), mémoire magister en physique, Université Mentouri-Constantine (2009)
- [3] F. Khelfaoui, Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si :H élaborées par pulvérisation cathodique : interaction plasma-substrat, Thèse de doctorat Université de Constantine 1 (2014)..
- [4] D. CHATEAU, étude de l'influence de la structure et de la composition de matériaux hybrides monolithiques sur les propriétés optiques (luminescence et absorption non-linéaire), thèse de doctorat Université de Lyon (2013).
- [5] trempage S. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Hua, process techniques and optical applications, J. Mater. Sci. Technol, 18 (2002)211-217.
- [6] F. Ben Slimen, Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel, thèse de doctorat Université d'Angers (2016)
- [7] E. Flottard, M. Mahjoub, A. Martineau, J. Motin, T. Perdrizet, O. Runavot. "Dossier Technique –Axe procédés : Analyse et arts ". www.emse.fr/spin/formation/ressources (1996).
- [8] P.O. Renault, D. Faurie, E. LE Bourhis, PH. Goudeau, P. Villain, "Study of elastic behavior of metallic thin films by 2D synchrotron XRD and in-situ tensile testing". Mater. Res. Soc. 1027. D01-9 (2008).
- [9] F. Ben Slimen, Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel, thèse de doctorat Université d'Angers (2016)
- [10] K. Benyahia, Elaboration et réalisation des couches anti reflets par voie physique, thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar Batna
- [11] Fox, M. (2010). Optical Properties of Solids. Oxford University Press.
- [12] Hecht, E. (2017). Optics (5th ed.). Pearson Education.
- [13] Jackson, J. D. (1999). Classical Electrodynamics (3rd ed.). Wiley.
- [14] Griffiths, D. J. (2017). Introduction to Electrodynamics. Cambridge University Press.
- [15] Pankove, J. I. (1971). Optical Processes in Semiconductors. Dover Publications.

Référence

- [16] Mott, N. F., & Davis, E. A. (1979). *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press
- [17] Palik, E. D. (Ed.). (1998). *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press
- [18] Tompkins, H. G., & Irene, E. A. (2005). *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew Publishing.
- [19] Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press.
- [20] Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons.
- [21] Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons
- [22] Xu, Y., et al. (2020). “FTIR investigation of surface chemistry and adsorption on hybrid perovskite films.” *Journal of Physical Chemistry C*, 124(5), 3121–3130.
- [23] Li, X., et al. (2019). “Photocatalytic degradation of methylene blue over perovskite materials studied by FTIR and UV–Vis spectroscopy.” *Applied Surface Science*, 476, 110–118
- [24] Raman, C.V., Krishnan, K.S. (1928). A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 121, 501–502.
- [25] Henry Mathieu, Hervé Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Cours et exercices corrigés*, 6 ème edition, Dunod, Paris, 2009.
- [26] D. DECOSTER, J. HARARI, *Détecteurs optoélectroniques*, Hermès Science Publications, Lavoisier, Paris, 2002
- [27] Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. 53(1), 115-129
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)

CHAPITRE III

Partie Expérimental

Introduction

Compte tenu de l'importance de protéger l'environnement de la pollution causée par des constituants nocifs (gaz, produits chimiques, déchets, etc.) susceptibles d'affecter l'air, l'eau et le sol, de nouvelles solutions ont été développées, comme la photocatalyse sous lumière visible, qui pose des défis majeurs aux chercheurs pour développer des matériaux dégradables plus efficaces.[1] Lorsque le réactif est exposé à une lumière à haute énergie, des paires électron-trou (e^-/h^+) sont générées et réagissent avec l'eau et l'oxygène pour former des espèces réactives de l'oxygène (ERO), des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et des anions superoxydes ($\bullet O_2^-$), avec des potentiels d'oxydation suffisamment élevés pour décomposer de manière non sélective les polluants organiques et inorganiques en produits finaux inoffensifs tels que le dioxyde de carbone, l'eau et les acides minéraux.[2] Cependant, des recherches récentes se sont concentrées sur le développement de nouveaux composés plus photocatalytiques sous lumière visible. Différents matériaux sont utilisés comme photocatalyseurs pour décomposer efficacement les polluants, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de tungstène (WO_3) et le sulfure de cadmium (CdS) [3]. Les pérovskites halogénées présentent également une capacité photocatalytique élevée sous lumière UV ou visible, grâce à leurs puissants radicaux libres qui dégradent les composés organiques. L'intégration de ces matériaux dans des systèmes hybrides représente une voie prometteuse pour accroître l'efficacité et la durabilité des technologies de remédiation [4]. Cette revue complète examine comment les pérovskites halogénées (par exemple, ABX_3 , où $X = Cl^-, Br^-, I^-$) absorbent la lumière UV/visible, génèrent des paires électron-trou et forment ensuite des radicaux libres réactifs qui dégradent efficacement les colorants organiques et les polluants [5]. Parmi eux, la pérovskite $CH_3NH_3PbBr_3$ est un matériau hybride organique-inorganique aux propriétés structurelles uniques et aux applications prometteuses en optoélectronique, photocatalyse et photovoltaïque, qui est un matériau clé pour la conversion de l'énergie solaire. Parallèlement aux efforts importants dans les domaines des cellules solaires et du photovoltaïque, les pérovskites sont étudiées comme absorbeurs de lumière dans les photodétecteurs. Cela est dû à leur structure cristalline cubique ABX_3 : $A = CH_3NH_3^+$ (méthylammonium, organométallique), $B = Pb^{2+}$ (plomb, métal, cation) et $X = Br^-$ (halogénure, anion), et à leur excellente cristallinité. Le $CH_3NH_3PbBr_3$ combine les avantages des matériaux organiques et inorganiques avec une bonne flexibilité mécanique et une grande mobilité électronique. Cette double propriété en fait un candidat prometteur pour diverses applications optoélectroniques. [6] Comparée aux efforts considérables déployés dans le domaine des cellules solaires et du photovoltaïque, l'étude des pérovskites comme absorbeurs de lumière dans les photodétecteurs est relativement moins poussée, et les rapports précédents se sont davantage concentrés sur les pérovskites hybrides organiques-inorganiques [7]. Pour la croissance de couches minces de $CH_3NH_3PbBr_3$, diverses techniques d'élaboration sous vide ont récemment été employées, telles que la méthode antisolvant, la méthode de mise en solution assistée par vapeur, la réaction à l'état solide et les méthodes de coprécipitation. (Poglitsch et al.,) 1987; [8] ont découvert que les couches minces de $CH_3NH_3PbBr_3$ formées par évaporation présentent une structure ordonnée, essentielle au mouvement des charges en

raison de leur large bande interdite de 2,2 eV et de leur conductivité de type p efficace. (Harisingh et al., 2018.) [9] ont démontré l'activité photochimique des couches minces de pérovskite CsPbBr_3 et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sous irradiation laser pulsée à 532 nm sous ultraviolette, favorisant la photodissociation du chlorure d'éthyle (CE) adsorbé. L'analyse par désorption programmée en température (TPD) a montré une efficacité de photoréactivité significativement supérieure à celle des molécules de CE excitées par UV sur les surfaces métalliques et oxydées. (Sheng et al., 2015.) [10] ont découvert que la cellule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a été fabriquée en utilisant la méthode assistée par vapeur, qui impliquait plusieurs étapes, y compris le revêtement par centrifugation d'une solution de PbBr_2 . Films de pérovskite

$\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$ (FA = formamidinium et MA = méthylammonium). Dans une étude récente, (Elisabeth et al 2023.,) [11]. ont démontré la stabilité thermique élevée des films FAPbI_3 par rapport au MAPbI_3 . L'analyse par microphotoluminescence (TRPL) a montré une durée de vie cumulée prolongée des importateurs, indiquant une meilleure qualité du film. Comprendre la dégradation du méthylène diammonium et son rôle dans la stabilisation de phase du triiodure de plomb formamidinium comprendre la dégradation du méthylène diammonium son rôle dans la stabilisation de phase du triiodure de plomb formamidinium. Certaines études démontrent également l'énorme potentiel des films minces de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) en photocatalyse via diverses approches. Par exemple, (Wu et al 2018.,) [12] Une étude a montré que, dans une architecture à halogénures mixtes, le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ déposé présente une suppression de la bande interdite qui améliore la séparation des porteurs de charge, permettant un dégagement d'hydrogène à $651 \mu\text{mol/h}^{-1}$ sous lumière visible ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$), avec un rendement chimique solaire de 1,05 %. Dans une étude connexe, l'hybridation de films de nanocristaux de MAPbBr_3 avec du $\text{Pt/Ta}_2\text{O}_5$ a entraîné une augmentation du taux de production de H_2 [13]. De plus, un film mince de MAPbBr_3 déposé sous irradiation laser verte (532 nm) a montré une meilleure photodissociation du chlorure d'éthyle que les surfaces métalliques ou d'oxydes conventionnelles [14]. Cependant, toutes ces méthodes sont légèrement plus coûteuses en raison de leur utilisation sous vide, ce qui rend difficile le contrôle de la composition des films. Par conséquent, le revêtement par immersion a été la première technique utilisée pour préparer le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ dans des conditions atmosphériques, en raison de sa simplicité, de sa rentabilité et de sa capacité à produire des films de haute qualité. Cette méthode permet un revêtement uniforme sur de grandes surfaces, ce qui est essentiel pour les applications de dispositifs optoélectroniques. Le procédé peut utiliser des matières premières à faible coût, ce qui réduit le coût global des matériaux. Cette technique garantit une épaisseur de film uniforme, essentielle à la stabilité des propriétés optiques et électroniques [15]. Il présente une forte absorption dans le spectre visible. Une bande interdite bien définie, généralement (selon la composition), est présente. Une mobilité suffisante des porteurs de charge est requise pour les applications photovoltaïques. Une pureté et une cristallinité élevées des films déposés ont été rapportées, ce qui améliore les performances des dispositifs. Cette méthode est facilement transposable à grande échelle, facilitant la production en série de films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. D'autre part, le traitement thermique joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés structurales, optiques et

électroniques des films minces de pérovskite à base de matériaux halogénés organométalliques tels que les films $\text{MAPb}(\text{I}_3, \text{Br}_3)$. Ce procédé augmente la taille des grains et uniformise la morphologie des films, ce qui réduit la densité des joints de grains et améliore la mobilité des porteurs de charge, ce qui se traduit par de meilleures performances photocatalytiques [16, 17].

Dans ce travail, le procédé de revêtement par immersion a été utilisé pour la première fois pour préparer avec succès des films de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sous atmosphère d'air. Cette méthode permet de déposer un film uniforme sur de grandes surfaces, ce qui est essentiel pour les dispositifs optoélectroniques. L'influence du recuit à 100 °C sur le comportement structural, morphologique, optique et de photodétection a été étudiée. Les films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ont également démontré des capacités photocatalytiques prometteuses pour différents cycles sous la lumière solaire, notamment dans la dégradation du bleu de méthylène (MB) par ajout de dioxyde de titane.

III.1. Parties expérimentales

III.1.1. Préparation de la poudre

Le mélange de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (MABr) a été décrit comme suit: 30 mL de méthylamine (SEGMA-ALDRICH 40 % en poids dans H_2O), 32,3 mL d'acide iodhydrique (57 % en poids dans H_2O , SEGMA-ALDRICH) et du méthanol (TCI) ont été placés dans un ballon de 250 mL à température ambiante sous agitation continue pendant 2 h et les solvants ont été doucement éliminés à 50 °C. Le bécher a été recouvert d'une feuille d'aluminium et laissé toute la nuit (~8 h) sans aucune perturbation. La suspension résultante a été lavée avec un mélange d'éthanol et d'eau, puis filtrée. Le processus de lavage a été effectué trois fois. Après filtration, le solide a été recueilli et séché pendant 24 h à 60 °C dans une étuve à vide.

III.1.2. Préparation des films

La poudre de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (MABr) obtenue, aux particules blanches plus fines, a été utilisée pour déposer les films par trempage. Les solutions précurseurs de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ont été préparées en dissolvant du MABr et du PbBr_2 (SIGMA-ALDRICH ≥ 98 %) dans du solvant N-diméthylformamide (DMF), 0,8 mmol de PbBr_2 dissous dans 10 ml de (DMF) et 0,9 mmol de MABr dissous dans 10 ml de (DMF). La solution obtenue a été mélangée pendant 2 heures jusqu'à ce qu'elle devienne transparente et homogène.

Avant le dépôt, les substrats de verre ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) ont été nettoyés dans des bains à ultrasons à l'acétone et à l'éthanol pendant 5 minutes, puis séchés à l'air. Les films de MAPbBr_3 ont ensuite été déposés par trempage, en immergeant les substrats de verre une fois pendant 1 minute dans l'air. Cette technique offre une solution simple, évolutive et économique pour obtenir des films de pérovskite uniformes et continus sur de grandes surfaces, avec une épaisseur réglable. De plus, les films ainsi traités présentent une meilleure qualité cristalline et une meilleure connectivité des grains, ce qui peut améliorer les performances photophysiques et photocatalytiques [18].

III.1.3. Traitement thermique

Pour obtenir du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ pur, les verres revêtus ont été recuits à $100\text{ }^\circ\text{C}$ dans un four à moufle programmable (PROTHERM) à l'air libre. Le cycle thermique a débuté par une rampe de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, suivie d'un maintien à la température souhaitée de $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h. Enfin, les films chauffés ont été refroidis à l'air libre à une vitesse de $-10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, d'après les mesures effectuées par thermocouple. En effet, en dessous de $100\text{ }^\circ\text{C}$, le film de MAPbBr_3 est amorphe et présente une forte teneur en impuretés. Le traitement thermique à cette température a permis la stabilisation des composés organiques avec une bonne cristallinité. De plus, au-dessus de cette température ($100\text{ }^\circ\text{C}$), les composés organiques, tels que CH_3NH_3^+ , se sont décomposés et les halogénures de brome se sont évaporés [19].

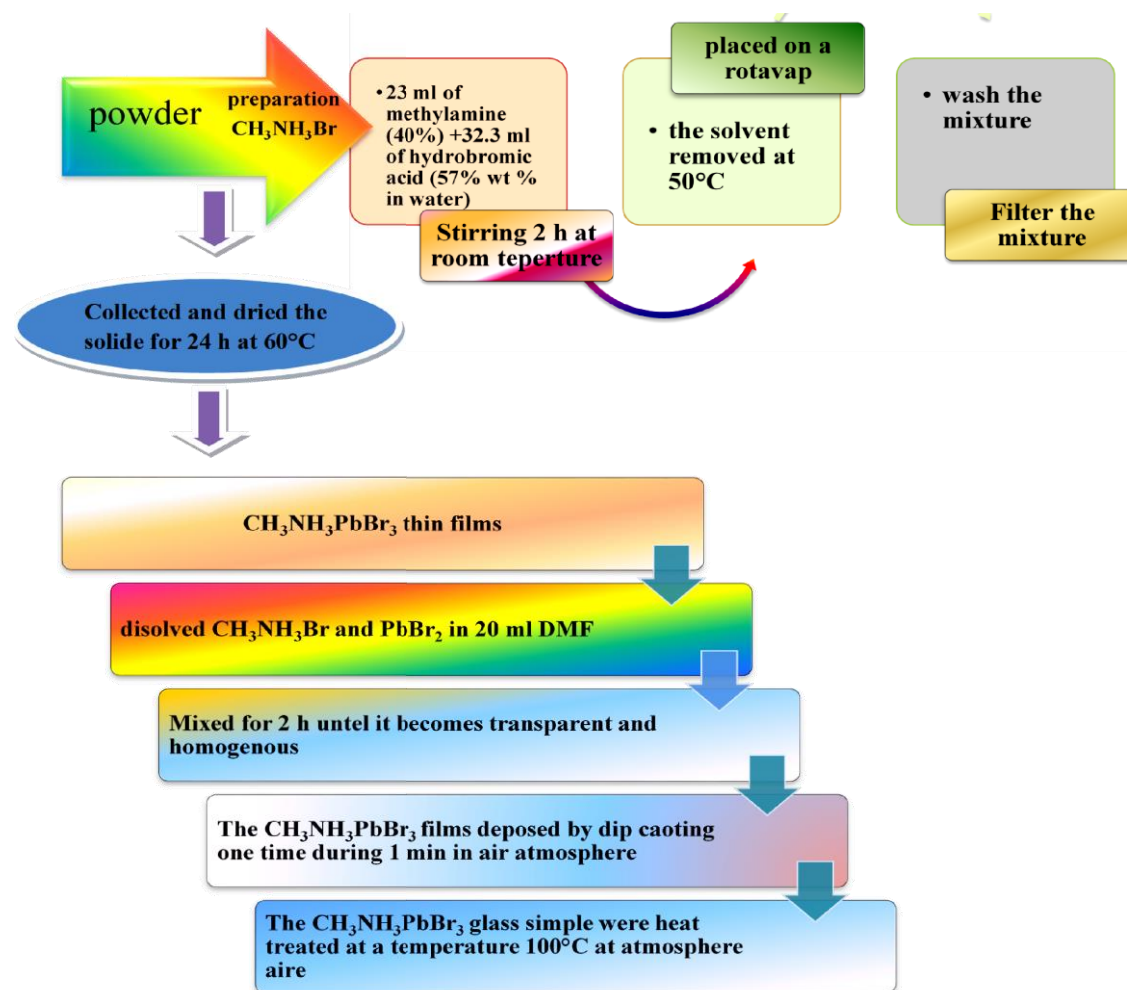


Figure III.1. Le diagramme de la procédure de préparation de films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ par revêtement par immersion.

III.2. Matériel et méthodes

La morphologie des films a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM Hitachi SU 8030) fonctionnant à 40 V et 40 mA, équipé d'un spectromètre EDX pour déterminer la composition chimique des films. La structure de phase et la taille des cristaux des films ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX D8 avancée) utilisant le rayonnement Cu-K α ($\lambda = 0,154056$ nm) en mode $\theta/2\theta$ avec un angle de $0,02^\circ$. La taille moyenne des cristallites a été déterminée par la méthode de Scherer selon l'équation suivante [20].

$$D = \frac{0.9}{\beta \cos \theta - \epsilon \sin \theta} \quad (1)$$

Où 0,9 est un facteur de forme adimensionnel, β est la longueur d'onde des rayons X (en rad), l'élargissement de la raie à mi-intensité maximale (FWHM pleine largeur à mi-hauteur), θ est l'angle de Bragg (en rad) et ϵ est la microdéformation interne moyenne ($\epsilon = a/a_0$), a_0 est le paramètre de maille de la phase volumique ($a_0 = 5,92$ Å, 00-001-0647). Le paramètre de maille a été calculé à partir des diagrammes de DRX en utilisant la loi de Bragg:

$$2. d_{(hkl)} \times \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire existant entre les couches atomiques, dans notre cas $n = 1$ (au premier ordre de réflexion), λ est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 0,154056$ nm).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum One avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , couvrant une plage de 500 à 4000 cm^{-1} . Les poudres de pérovskite obtenues par grattage des films ont été mélangées à des granules de bromure de potassium KBr pour les mesures.

La spectroscopie Raman a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Bruker Centerra équipé d'une diode laser de 664 nm fonctionnant à une puissance effective de 30 mW . Les mesures ont été réalisées dans un environnement de rétrodiffusion à température ambiante afin d'obtenir des informations complémentaires sur les propriétés vibrationnelles et structurales des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

La transmittance du film synthétisé sur les substrats de verre a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS Lambda 19 de Perkin Elmer dans la gamme spectrale de 190 à 1000 nm . La correction de la ligne de base a été appliquée aux mesures UV-VIS à l'aide du logiciel Origin.

Les caractéristiques photocourant-tension (I-V) des cellules solaires ont été déterminées sous éclairage solaire simulé (système de test solaire CPS, Allemagne) (AM1.5G , 100 mW/cm^2) avec une émission comprise entre 320 et 800 nm . Les échantillons de verres revêtus ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) ont été exposés verticalement à une source lumineuse solaire simulée à

une distance de 5 cm. Cette méthode implique une mesure en temps réel à l'aide d'une sonde à deux points. La tension d'entrée pour la mesure à deux points a été fixée à 5 V, lorsque cette irradiation lumineuse a été projetée verticalement sur la surface de l'échantillon dans une chambre d'essai sombre, où le signal de photocourant a ensuite été détecté à l'aide de la source/unité de mesure de précision. L'intensité du courant a été mesurée de 0 à 5 V dans une chambre noire, puis sous éclairage solaire simulé. Les échantillons ont été projetés pendant 30 secondes dans l'obscurité et sous un éclairage à température ambiante pendant le test d'optodétection.

La photocalyse de couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ déposées et recuites a été réalisée sous lumière solaire, avec une concentration de $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume de 5 ml de solution de (MB). La solution de BM a été exposée au rayonnement solaire pendant 30 minutes, sous agitation dans l'obscurité, afin d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption de la surface du catalyseur. L'absorbance de la solution de BM a été mesurée toutes les 30 minutes pendant 3 heures par photomètre d'absorption UV-Vis à 664 nm (les valeurs d'absorption à 664 nm ont été obtenues par spectroscopie UV-Vis, représentant l'absorption à la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène, environ 664 nm) (Figure.III.1a). Le taux de dégradation de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de solutions de MB a été calculé selon la formule suivante [21].

$$D (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

La vitesse de réaction des films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ déposés et recuits a été calculée selon la formule suivante [22] :

$$-\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = K_{\text{app}} \cdot t \quad (4)$$

C_0 est la concentration initiale à $t = 0$ (avant irradiation) et C_t est la concentration après irradiation à un instant différent.

La figure III.2 illustre schématiquement le test d'optodétection d'un film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sous stimulation solaire et la photodégradation d'une solution de (MB) sous lumière solaire.

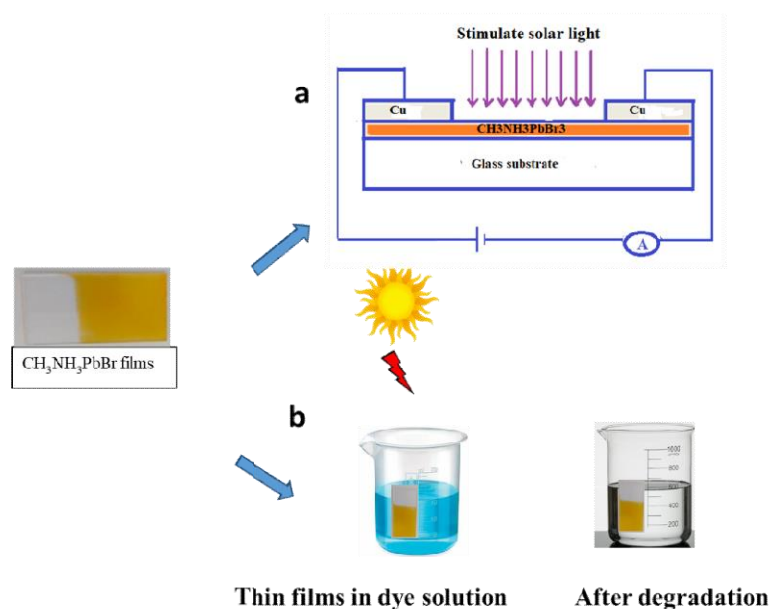


Figure III.2. Illustration schématique de : a) Test d'optodétection du film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ sous lumière solaire stimulée, b) photodégradation de la solution (MB) sous lumière solaire.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1 Structure et morphologie

Pour étudier les phases des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à $100\text{ }^\circ\text{C}$, un diagramme de DRX a été obtenu (Figure.III.3). L'identification et l'attribution des diagrammes de DRX obtenus ont été déterminées à l'aide des données JCPDS pour le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ cubique (00-001-0647). Français Avant le recuit, le diagramme XRD a montré de petits pics de diffraction à $15,2^\circ$, $21,4^\circ$, $30,4^\circ$, $33,9^\circ$, $43,4^\circ$ et $46,0^\circ$, correspondant respectivement aux plans (100), (110), (200), (210), (220) et (300) de la structure cubique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, indiquant la faible cristallinité du film déposé [24]. De plus, l'apparition de pics mineurs (111), (211) et (400) avec une nette augmentation de l'intensité des pics (100) et (200) et un décalage des positions des pics vers des angles plus élevés après le traitement de recuit, comme le montre la (Figure. 3). Cela suggère que le traitement de recuit modifie la disposition atomique et améliore la croissance du film, ce qui donne une cristallinité de film de bonne qualité, comme celle obtenue par (Yuan et al. 2019.,) [22]

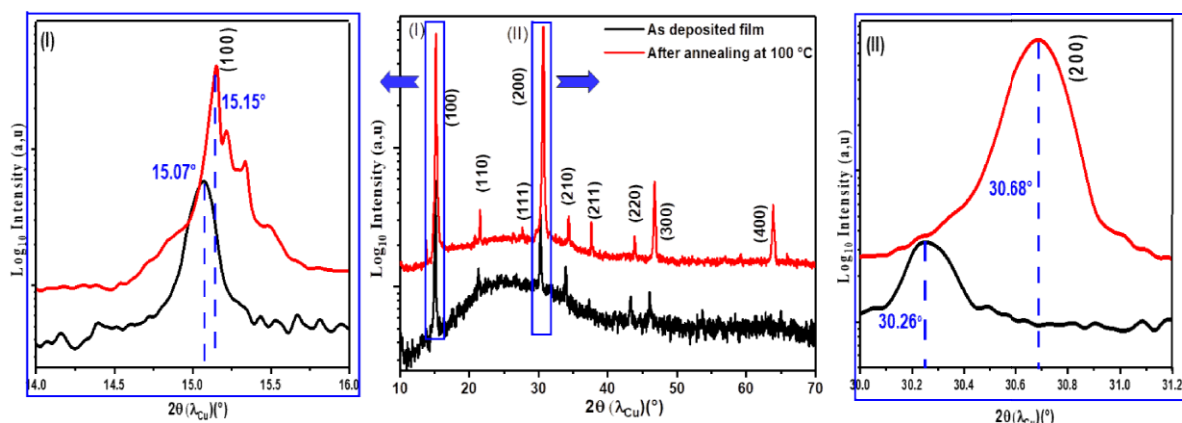


Figure III.3. Spectres XRD des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C

Le **Tableau III.1** présente la variation du paramètre de réseau (a), de la cristallite (D), de la densité de dislocations (δ) et de la micro-déformation (ε) d'une phase cubique- ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) pour les pics (100) et (200) des films avant et après recuit à 100 °C. Le décalage de l'emplacement des pics de diffraction (100) et (200) a conduit à une augmentation du paramètre de réseau et de la micro-déformation dans le cristal de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, comme le montre le tableau 1. Les tailles cristallines moyennes du film déposé étaient respectivement de 48,99 et 40,46 nm, [23]. Français L'élargissement des pics de diffraction XRD peut résulter de l'agrandissement de la taille des cristallites (59,57, 46,79 nm), suggérant qu'une morphologie de surface coalescée pourrait être trouvée après le traitement de recuit, comme le montre le tableau 1. L'augmentation de la taille des cristallites après la température de recuit a entraîné une diminution de la densité de dislocations, indiquant une diminution des défauts, de la recristallisation et de la coalescence des cristallites [25-26]. Des observations similaires ont été obtenues pour des films minces déposés par centrifugation à 100 °C dans des travaux précédents [11, 27].

Tableau III. 1. Paramètres structuraux des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C.

Heat temperature	(hkl)	Peak position (°)	a (Å)	ε (10^{-3})	D (nm)	FWHM (rad)	δ ($\times 10^{-4} \text{nm}^{-2}$)
As deposited film	(100)	15.07	0.588	4.486	48.99	0.160	2.873
	(200)	30.26	0.584	2.630	40.46	0.163	3.927
100 °C	(100)	15.15	0.591	2.198	59.57	0.157	0.699
	(200)	30.68	0.589	2.799	46.79	0.166	4.567

La figure 4 montre des images MEB de films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à $100\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'air pendant 1 h. Une analyse EDX a été réalisée et les résultats sont présentés dans la figure 4, confirmant la composition élémentaire prévue. Après le traitement de recuit, le matériau contient du plomb (Pb), allant de $23,8 \pm 0,07$ at. % à $24,2 \pm 0,07$ at. %, et du brome (Br), allant de $53,2 \pm 1,59$ at. % à $53,5 \pm 1,59$ at. %. Le plomb est bien connu pour sa toxicité pour l'homme et l'environnement. La teneur en azote, comprise entre $16,7 \pm 0,08$ at. % et $17,8 \pm 0,08$ at. %, n'est généralement pas associée à une toxicité dans la plupart des formes de composés [28].

Par conséquent, le traitement de recuit du film présente une déficience à l'oxygène, ce qui entraîne une affinité élevée entre les atomes N et H par rapport à celle entre les atomes N et O. (Zheng et al 2016.,) [29] ont trouvé des résultats similaires pour les films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ obtenus après recuit à $100\text{ }^\circ\text{C}$ grâce à un contrôle de grande surface in situ. Avant recuit, nous observons que le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a une surface poreuse dont les fissures sont apparues autour des trous avec des nodules de forme irrégulière, comme le montre la (Figure. 4a). Le film de dépôt non homogène à l'atmosphère de l'air peut s'expliquer par la présence de ces trous. Ce résultat peut être expliqué par la forte enthalpie de formation de ce revêtement par immersion, qui permet une faible mobilité et une difficulté de diffusion des atomes à la surface des échantillons pendant le dépôt. Ceci suggère que l'énergie de surface est maximale pour ce film dont l'état thermodynamique est instable selon l'orientation préférentielle (200) [30]. Le recuit thermique entraîne une augmentation de la taille des grains, sphériques et pointus, avec davantage de joints de grains. La forme sphérique et large des grains résulte directement de la domination de l'énergie de surface après recuit thermique, et le système semble être dans un état thermodynamique proche de l'état d'équilibre [31].

Le recuit affecte de manière significative la cristallinité et la disposition atomique des films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ en fournissant de l'énergie thermique qui permet thermodynamiquement aux atomes de la structure en réseau stable et en augmentant la mobilité des porteurs, ce qui réduit la densité des défauts et diminue les joints de grains ; améliorant l'adhérence et l'uniformité du film [32].

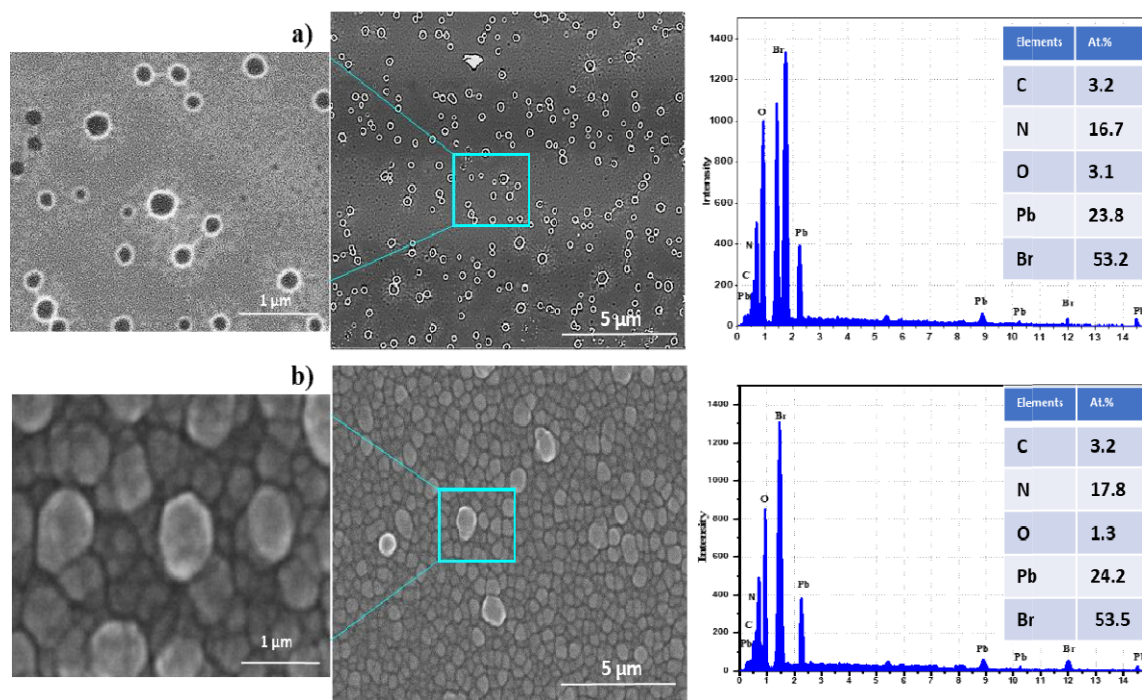


Figure III.4. Morphologie de surface SEM des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$: a) avant et b) après recuit à 100 °C.

La figure 5 illustre les spectres FTIR de couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant (ligne noire) et après recuit à 100 °C (ligne rouge), couvrant la gamme spectrale de 500 à 4000 cm^{-1} . Les spectres mettent en évidence les principaux modes vibrationnels correspondant aux étirements C-H, N-H et C-Br, qui sont fortement affectés par le processus de recuit. Dans la région des nombres d'onde plus élevés (3230 à 3550 cm^{-1}), des pics d'absorption forts et larges sont observés, correspondant aux vibrations d'étirement N-H. Ces bandes, caractéristiques des groupes amines primaires, se sont légèrement décalées après recuit, reflétant des modifications de l'environnement des liaisons hydrogène. Ainsi, le recuit réduit la force des liaisons hydrogène, comme l'indiquent les bandes N-H plus étroites et moins intenses dans le film recuit. Ceci est attribué à une teneur en humidité réduite ou à une réorganisation structurale au sein du réseau pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ [33]. Dans la région d'étirement CH (2800-3000 cm^{-1}), deux pics distincts à 2856 et 2927 cm^{-1} ont été détectés, correspondant à l'étirement symétrique et asymétrique C-H des groupes méthyles [34]. La région proche de 2400 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration d'étirement asymétrique du CO_2 atmosphérique [35].

Après recuit, ces pics montrent une augmentation d'intensité, indiquant une réponse vibrationnelle améliorée, probablement due à un meilleur ordre structural et à une réduction des défauts de réseau. Cette observation concorde avec la stabilisation thermique de la structure organique-inorganique pendant le recuit. La région du nombre d'onde moyen (1400-1600 cm^{-1}) révèle des pics importants à 1465 et 1501 cm^{-1} , attribués aux vibrations de flexion C-H, et à 1576 cm^{-1} , correspondant à l'étirement N-H. Après recuit, ces pics deviennent plus

nets et mieux définis, suggérant une cristallinité accrue et un désordre réduit au sein de la structure cationique organique. À des nombres d'onde plus faibles ($680\text{--}485\text{ cm}^{-1}$), des bandes associées aux vibrations d'étirement C-Br ont été observées. Ces bandes sont clairement prononcées après recuit, indiquant une interaction accrue entre les octaèdres PbBr_6 et le cation organique. L'intensité et la clarté accrues de ces pics après recuit confirment la coalescence des grains du film de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. De plus, le pic obtenu à 921 cm^{-1} , attribué aux vibrations oscillantes CH_3 , devient fort après recuit, indiquant un meilleur alignement du cation méthylammonium au sein du réseau de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Globalement, les changements spectraux FTIR sont dus à une réduction de la sensibilité à l'humidité, à une amélioration de la stabilité vibrationnelle et à une bonne cristallinité des couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Ceux-ci soulignent le rôle important du recuit à l'air à une température ne dépassant pas $100\text{ }^\circ\text{C}$, qui est un dispositif photodétecteur optimisé [36, 38]. Des résultats similaires ont été obtenus par (Xie et al. 2016.,) [37] pour les couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ déposées par trempage et recuites à $100\text{ }^\circ\text{C}$.

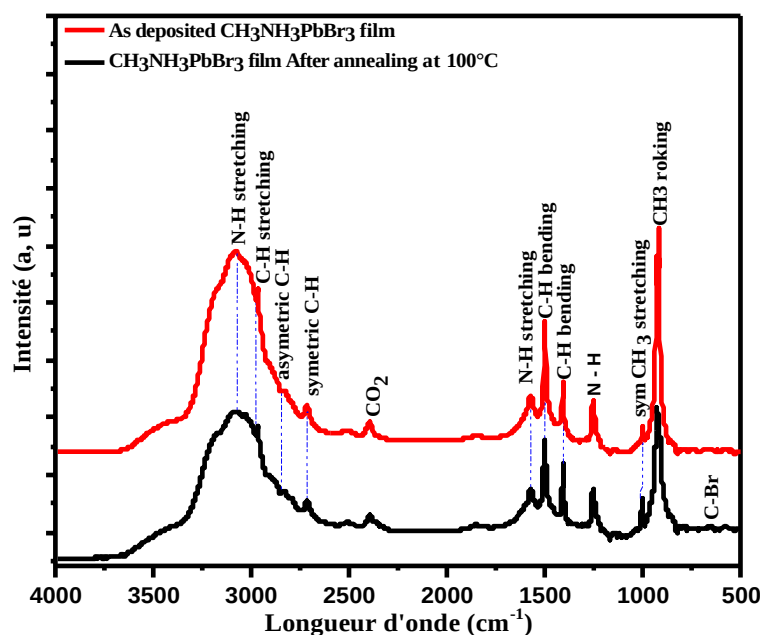


Figure III. 5. Spectres de mesure FTIR des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à $100\text{ }^\circ\text{C}$.

La figure 6 montre les spectres Raman des couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit dans la région $50\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. Dans la région de nombre d'onde intermédiaire du spectre de MAPbBr_3 , des bandes nettes et intenses à 970 et 1480 cm^{-1} ont été détectées, correspondant respectivement à l'étirement C-N et à la flexion asymétrique de NH_3^+ . De plus, le mode de basculement clair à 1249 cm^{-1} et le mode de torsion à 1593 cm^{-1} de la flexion de NH_3^+ dans la pérovskite MAPbBr_3 ont été observés. Cela indique que les modes vibrationnels

du cation MA^+ sont très sensibles à l'environnement. Le mode de basculement à 924 cm^{-1} est légèrement présent avec des tendances de variation de fréquence opposées.

Les bandes nettes et intenses à 1001 , 1370 , 1403 , 1544 et 1614 cm^{-1} proviennent respectivement de l'étirement C-N, de la déformation symétrique CH_3 , de la déformation asymétrique CH_3 , de la déformation asymétrique NH_3 et de la torsion NH_3 [39]. Ces observations ont montré des changements structuraux et vibrationnels induits par le processus de recuit [40]. Dans la région des faibles nombres d'onde Raman, trois pics faibles sont observés à 59 , 95 et 125 cm^{-1} , correspondant aux modes vibrationnels du réseau de l'écoulement des phases pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$: Le pic observé à 59 cm^{-1} est en effet attribué aux vibrations d'étirement Pb-Br dans la structure octaédrique PbBr_6 . Cette relation met en évidence les interactions au sein du sous-réseau inorganique des pérovskites au bromure de plomb. Le pic à 95 cm^{-1} est associé au mode de basculement ou de flexion du cation méthylammonium (MA^+), représentant son couplage dynamique avec le réseau inorganique. Ainsi, le pic à 125 cm^{-1} est lié au mode de torsion du cation MA^+ , qui implique un mouvement de rotation et un couplage entre le cation organique et la partie inorganique. Ces modes à faible nombre d'onde sont essentiels pour comprendre la dynamique structurale et les interactions au sein du matériau pérovskite hybride, car ils reflètent le degré de couplage entre les composants organiques et inorganiques qui régissent sa stabilité et ses propriétés optoélectroniques [41, 42].

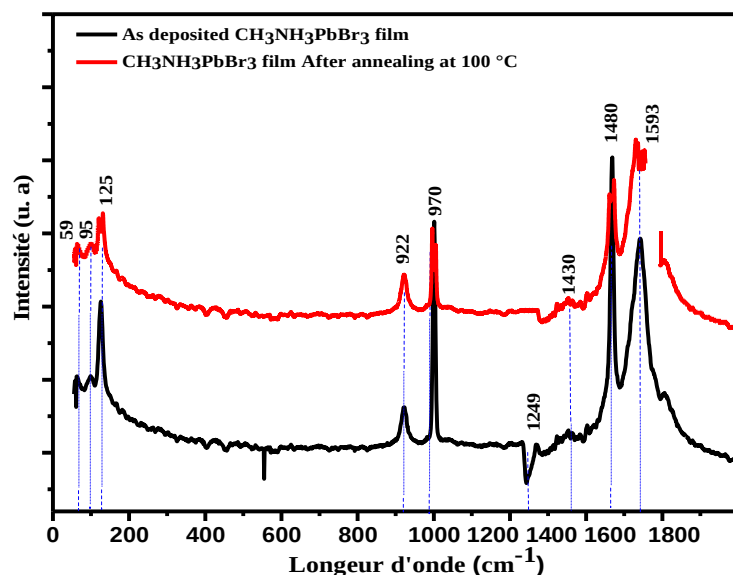


Figure III.6. Spectres de mesure Raman des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C

Le **Tableau III.2.** résume les modes vibrationnels du composé pérovskite hybride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, détaillant leur symétrie moléculaire, leur caractère et les fréquences associées.

Différents types de symétrie, comme E et A₁, catégorisent les modes vibrationnels. Ces types de symétrie correspondent à des mouvements moléculaires spécifiques, notamment le balancement, l'étirement et la déformation du cation organique CH₃NH₃⁺ et de la structure inorganique. Notamment, les modes librationnels et translationnels dans la fréquence de basse énergie de 57 cm⁻¹ aux modes d'énergie plus élevés au-dessus de 1400 cm⁻¹ sont principalement associés aux vibrations internes du cation. L'activité Raman observée indique des interactions significatives au sein de la structure du matériau, reflétant à la fois la dynamique des composants organiques et la stabilité de la structure octaédrique inorganique.

Tableau III.2. Symétrie, caractère, fréquence et intensité Raman des vibrations internes de CH₃NH₃PbBr₃

Mode No	Symétrie moléculaire	Character [43]	Frequency (cm ⁻¹)
57	E	liber/trans	64
62		spin	95
81-84		CH ₃ NH ₃ ⁺ rocking	125
85-88		sym.C-N stretch	321
97-100		sym.CH ₃ deformation	924
101-108	A ₁	asym.CH ₃ deformation	1001
			1370
117-120	E	asym.NH ₃ deformation	1403
		NH ₃ twisting	1465
			1544
			1614

III.4. Propriétés optiques

La figure III. 7a montre la transmittance des couches minces de CH₃NH₃PbBr₃ avant et après recuit. L'évolution des spectres UV-visible est clairement influencée par le recuit à l'air. Le film tel que déposé présente une bonne absorption dans le visible, notamment entre 400 et 750 nm. Après recuit, la transmittance du film augmente légèrement, passant de 70 à 80 %. Ceci est dû au recuit à l'air qui facilite la croissance des grains, élimine les solvants résiduels et les composants organiques, conduisant à une morphologie de film plus uniforme, comme le confirment les observations morphologiques au MEB de la section 1. De plus, la surface plus lisse et la densité réduite des joints de grains, résultant du recuit, contribuent à minimiser la diffusion de la lumière et les états de piégeage, contribuant ainsi à une plus grande transparence [44, 45].

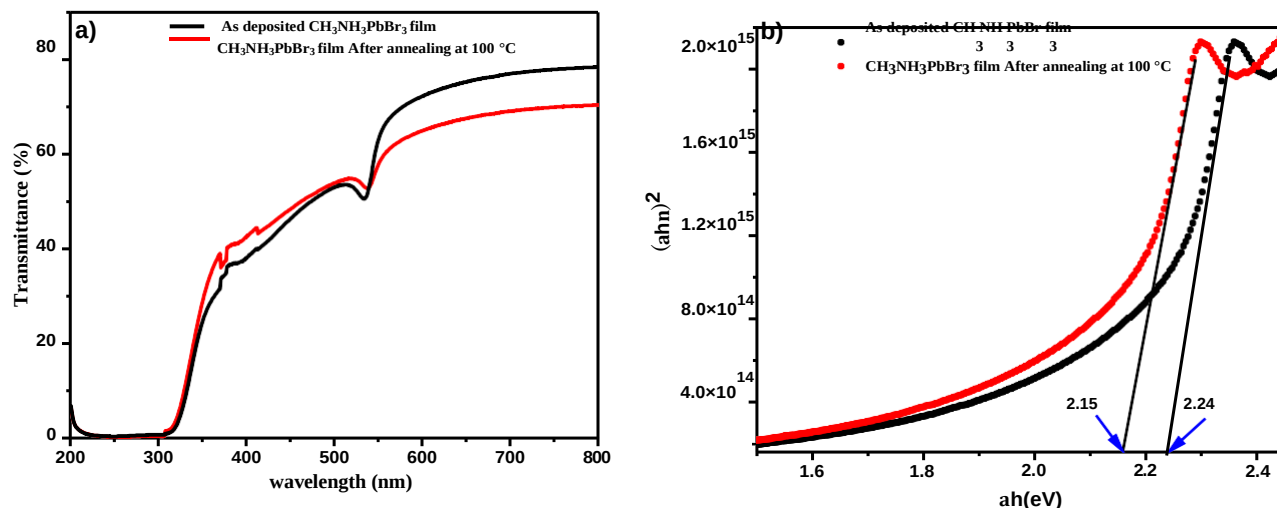


Figure III.7 a) Transmittance et b) courbe de bande interdite $(\alpha h\nu)^2$ en fonction des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C

Selon la formule du tracé de Tauc, l'analyse de la bande interdite des films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit (Figure III. 7b), révèle un changement clair des propriétés optiques dû au processus de recuit. Le tracé présente le produit au carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), indiquant la bande interdite directe du film. Avant recuit, l'extrapolation suggère une bande interdite d'environ 2,24 eV. Après le traitement de recuit, la bande interdite se déplace légèrement à 2,15 eV. Le recuit à l'air à 100 °C peut conduire à la formation de nouvelles liaisons chimiques entre le cation méthylammonium et les octaèdres PbBr_6 , ce qui modifie la structure électronique. Ce changement de liaison peut réduire la bande interdite en améliorant l'interaction entre les composants organiques et inorganiques, facilite le transport de charge et les états d'énergie plus bas, contribuant à la diminution observée de la bande interdite [46]. Par conséquent, le traitement de recuit peut améliorer la cristallinité du film et diminuer la densité des défauts, affectant la structure de la bande électronique et conduisant à une diffusion et une absorption réduites, comme indiqué précédemment [45]

III.4.1. Stimuler le photodétecteur solaire

La photoréactivité ($I_{\text{Light}}/I_{\text{Dark}}$) et la sensibilité $(I_{\text{Light}} - I_{\text{Dark}})/I_{\text{Dark}}$ en fonction de la tension appliquée des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ par une lampe solaire stimulée sont présentées dans la Figure III.8 et ont montré une réponse significative, indiquant son application cruciale dans les dispositifs optoélectroniques [47]. Un contact ohmique (Cu) a été utilisé pendant l'irradiation avec la lumière solaire qui permet un transport de charge efficace, ce qui est essentiel pour les photodétecteurs à haute performance. La formation d'un contact ohmique entre les films minces de Cu et de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ est attribuée à une barrière énergétique favorable pour les porteurs de charge [48, 49]. Le travail de sortie de Cu ($\phi_{\text{Cu}} =$

4,7 eV) étant inférieur à celui du film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ($\phi_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3} = 4,9 \text{ eV}$), cela facilite la jonction ohmique, améliore la mobilité de charge et réduit les pertes par recombinaison [49]. Il a été constaté que le film recuit à 100°C présente à la fois la photosensibilité la plus élevée et atteint des valeurs maximales de 520 et 490 à 3,91 V, 4,7 V, respectivement, en raison de la grande taille des grains et d'un faible nombre de défauts [49].

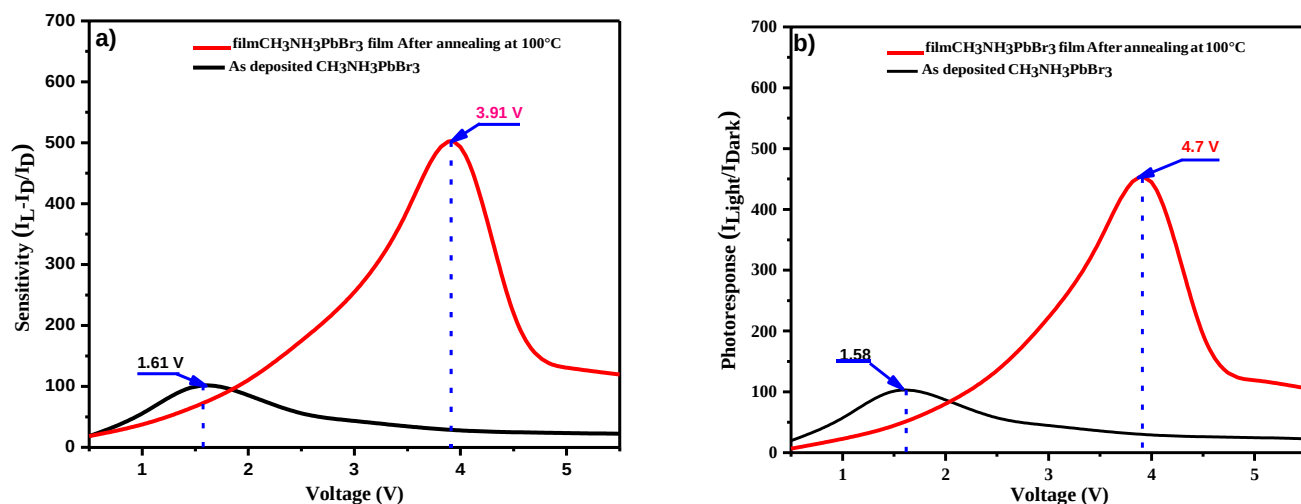


Figure III. 7. a) Sensibilité et b) Photo-réponse des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100°C

La figure III. 8 présente la photoréponse dynamique au fil du temps, sous forme de courbes courant-tension (I-V), des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_3\text{Br}_3$ soumis à plusieurs cycles alternés d'obscurité et d'éclairage utilisant une lumière solaire stimulée de longueur d'onde (320-800 nm) entre des plages de tension de 0 à 5 V avec un intervalle de 30 s. Pour le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tel que déposé, le courant est relativement faible et stable à environ 2-2,5 mA, comme le montre la figure 8a, indiquant une photoconductivité limitée en raison de sa très faible capacité à générer des porteurs de charge sous l'effet de la lumière. En revanche, pour le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuit à 100°C , le courant augmente significativement et atteint une valeur maximale supérieure à 10 mA, ce qui présente une réponse photoconductrice nettement améliorée et réversible. En revanche, le courant diminue rapidement jusqu'à de faibles niveaux dans l'obscurité. La réponse photoconductrice élevée du film recuit peut être attribuée à une cristallinité améliorée du film, à une réduction des défauts de surface ou de volume et à une durée de vie accrue des porteurs de charge, ce qui facilite leur transport et leur collecte, comme l'ont obtenu (Stranks et al 2013.,) [50] qui ont découvert que le recuit thermique est très efficace pour améliorer la morphologie et améliorer les performances des photodétecteurs des films de pérovskite. Il est à noter que les courbes (I-V) sont linéaires, indiquant un bon contact ohmique entre les films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ et les électrodes de Cu (Figure III. 8b). Les courbes courant-tension (I-V) ont montré que le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tel que déposé, à la

fois dans l'obscurité et à la lumière, présente des courants très faibles, confirmant leurs faibles performances photovoltaïques sans recuit (Figure III. 8b). À l'inverse, le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuit à la lumière présente une conductivité élevée et linéaire, tandis que le film à courant d'obscurité reste très faible sur toute la plage de tension. Ainsi, le recuit à 100 °C s'est avéré essentiel pour améliorer les propriétés optoélectroniques du film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ en augmentant la mobilité des porteurs, en réduisant la recombinaison et en améliorant les performances photoconductrices des films de pérovskite (Al-Mousoi et al., 2020) [51, 52].

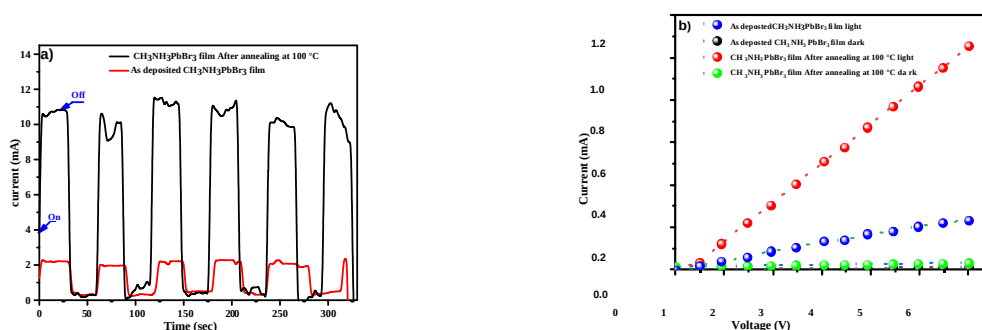


Figure III.8. a) Courbes I(temps), a) I(V) du film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tel que déposé et après recuit dans l'obscurité et sous éclairage solaire stimulé.

III.4.2. Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB)

L'activité photocatalytique des films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a été étudiée en mesurant la dégradation d'une solution de bleu de méthylène (MB) sous la lumière solaire, à l'air libre. La vitesse de décoloration a été enregistrée en fonction de la variation de l'intensité du pic d'absorption dans le visible. Le pic le plus important a été observé à 685 nm, puis a diminué progressivement avec l'augmentation de la durée d'irradiation de 270 min (toutes les 30 min), indiquant une dégradation progressive du colorant. Pour le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ brut de dépôt, l'efficacité de la dégradation a augmenté (Figure III. 9b). On a observé que les films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuits présentaient une efficacité de photodégradation supérieure et que la décoloration de la solution de MB était perceptible par rapport au film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ brut de dépôt. Après 50 min de réaction photocatalytique, le film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuit a montré une réaction de dégradation du colorant de BM presque complète. L'efficacité de la dégradation a augmenté légèrement de 12,67, 15,53, 27,80, 35,23, 36,97, 41,83, 49,63, 70,05 et 78,25 %, pour le temps d'irradiation de l'obscurité 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 et 240 min, respectivement, comme le montre la (Figure III. 9b).

Pendant ce temps, le film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tel que déposé n'a montré que 20 % de dégradation du colorant après 3 heures. Ainsi, les films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avec un gros grain et une surface homogène présentent une meilleure dégradation du MB que ceux avec

une surface poreuse. Les gros grains avec un nombre élevé de joints de grains jouent un rôle essentiel dans le mécanisme de dégradation et augmentent les sites de surface actifs. (Kaneva et al 2015.,) [53] ont constaté que la formation de films avec une forte augmentation des défauts améliore les trous photogénérés et favorise l'activité photocatalytique



Figure III.9. Performances photocatalytiques de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$: a) avant et b) après recuit à 100°C sur la dégradation du colorant MB mesurée à l'aide de la spectroscopie UV-vis.

La cinétique de dégradation du MB a été analysée pour révéler la vitesse de réaction des échantillons sur la base des résultats ci-dessus. Les données ont été ajustées par un modèle cinétique de premier ordre couramment utilisé pour décrire la dégradation des polluants organiques [54]. La figure III. 10 montre la cinétique de la réaction de dégradation du colorant bleu de méthylène (MB) en fonction du temps d'irradiation sous la lumière solaire des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100°C . La constante de vitesse de premier ordre (k) présente une pente de la régression linéaire entre les fluctuations de $\ln C_0/C$ et le temps d'irradiation (figure III. 9).

La meilleure efficacité photocatalytique après 270 min est obtenue avec le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuit à 100°C avec une constante de vitesse $k = 0,00526 \text{ min}^{-1}$.

Il est à noter que l'efficacité photocatalytique des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuits à 100°C est bien supérieure à celle du film tel que déposé ($k = 0,00431 \text{ min}^{-1}$). Cette amélioration de la réponse photocatalytique et la forte décoloration du BM peuvent être dues à l'amélioration de la cristallinité et à une granulométrie importante, observées par DRX et MEB.

Avant recuit, les films présentent souvent une structure poreuse avec des grains de petite taille et de nombreux défauts, ce qui rend la photodégradation inefficace. Le recuit à 100°C augmente la taille des grains et réduit les joints de grains, ce qui améliore les propriétés optiques des films en réduisant la diffusion de la lumière et en augmentant le transport de charge. Le recuit peut également provoquer un léger décalage des niveaux d'énergie, améliorant ainsi la séparation et le transfert de charge vers la surface. Il permet

également aux électrons/trous photogénérés d'être transportés plus efficacement vers les sites de réaction de surface, ce qui améliore l'efficacité de la dégradation photocatalytique [55-57].

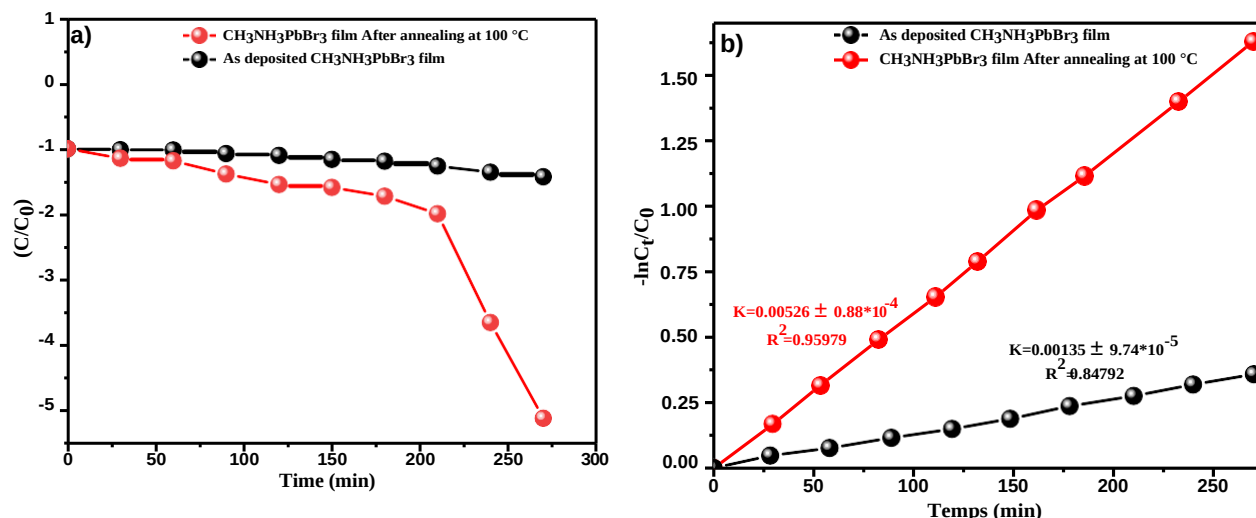


Figure III.10. Graphiques correspondants pour la constante de vitesse de réaction des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C en films minces

La variation du taux de dégradation du MB en fonction du temps d'exposition au soleil par des films minces de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C est illustrée dans la (Figure III. 10). Le taux de dégradation est calculé selon la formule (5). Il est évident que la concentration de la solution de MB diminue à mesure que le temps de décolonisation sous UV solaire augmente (Figure III. 10b). On note après 270 min que la dégradation du MB est très avancée par le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuit à 100 °C. Les pourcentages de dégradation sont relativement convergents pour le film recuit, tandis que pour le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tel que déposé, la dégradation du MB est très faible. Ceci est dû à la diminution de la bande interdite du film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ de 2,24 à 2,15 eV après recuit à 100 °C.

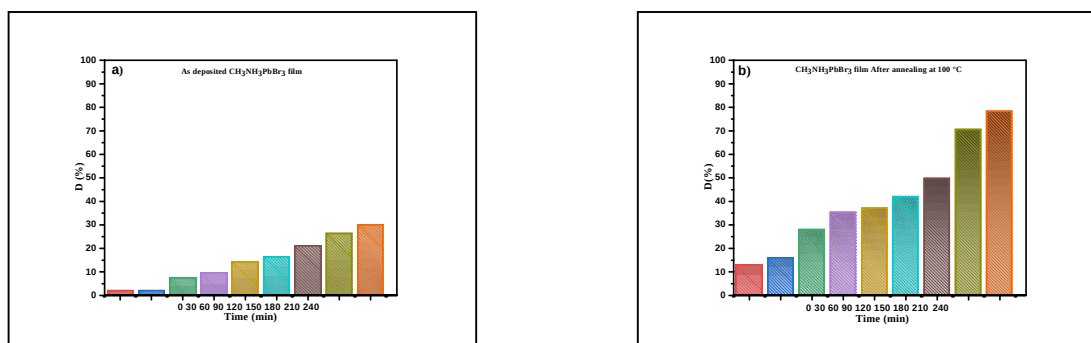


Figure III.11. Variation du taux de dégradation en fonction du temps des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ avant et après recuit à 100 °C en couches minces.

Afin de déterminer l'efficacité photocatalytique du film de pérovskite traité à 100 °C, nous avons effectué la décomposition du bleu de méthylène (MB) sur quatre cycles consécutifs. La figure 12a illustre le taux de dégradation du MB sur quatre cycles, montrant une activité photocatalytique initiale élevée d'environ 65 % au premier cycle. Les films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ dégradent le bleu de méthylène (MB) en absorbant la lumière pour générer des paires (électron-trou), qui migrent vers la surface du film et réagissent avec l'eau et l'oxygène, formant des radicaux hautement oxydants tels que $\text{OH}^\cdot$ et $\text{O}_2^\cdot$. Ces radicaux décomposent les molécules de bleu de méthylène (MB) en sous-produits moins nocifs, comme nous le verrons plus loin.

Cependant, l'efficacité du film diminue et le taux de dégradation diminue progressivement et significativement au fil des cycles d'utilisation, soulignant l'instabilité de ses performances photocatalytiques lors d'utilisations répétées. Comme démontré précédemment, cette perte d'efficacité est liée aux modifications microstructurelles observées lors de l'analyse DRX de la surface du film après chaque cycle (Figure III. 12b), où l'intensité des pics de diffraction (100), (200) et (300) de la phase pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ diminue progressivement et significativement à partir du cycle 1 jusqu'à leur disparition complète au cycle 4. Cette diminution de l'intensité des pics de DRX est due à l'instabilité intrinsèque de la structure cristalline du film [58]. Par conséquent, la perte d'efficacité photocatalytique du film est principalement attribuée à sa dégradation irréversible, qui affecte directement son aptitude à long terme [59].

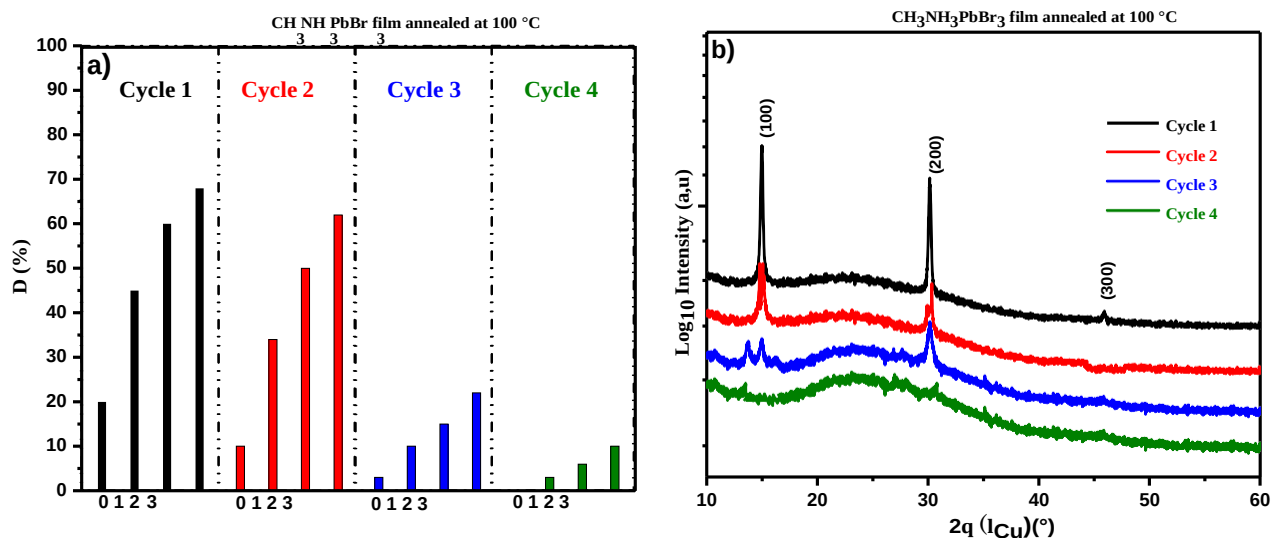
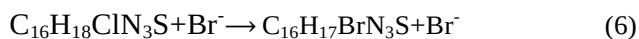


Figure III. 12. a) Taux de dégradation du bleu de méthylène (MB), b) Diagrammes XRD de films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuits à 100 °C en couche mince après des tests photocatalytiques sur plusieurs cycles.

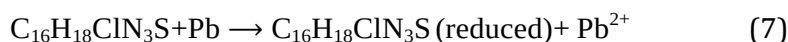
Afin de mieux comprendre le mécanisme photocatalytique, des expériences de dégradation du bleu de méthylène (MB) ont été menées. Sur la base de ces résultats, nous proposons le mécanisme photocatalytique suivant. Pour le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, les éléments chimiques (CH_3NH_3 , Pb , Br^-) peuvent jouer un rôle crucial dans la dégradation du bleu de méthylène (MB) sous la lumière solaire lors de réactions photocatalytiques. La dégradation du bleu de méthylène (MB) en présence de CH_3NH_3^+ (méthylammonium) peut être obtenue par un procédé de réduction chimique comme suit:



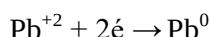
Le Br^- peut remplacer le Cl^- dans la structure du bleu de méthylène (MB), ce qui peut modifier la réactivité des molécules et conduit à la formation de $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrN}_3\text{S}$, selon l'équation suivante:



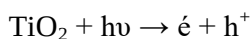
Le plomb peut également transférer des électrons au bleu de méthylène (MB), réduisant ainsi le colorant et oxydant le plomb de Pb en Pb^{2+} . Ce processus est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle le plomb agit comme agent réducteur et le bleu de méthylène subit une réduction. La réaction chimique du plomb et du bleu de méthylène (MB) peut être résumée comme suit:



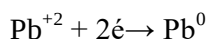
Cela entraîne une augmentation de la concentration de plomb liquide (Pb^{+2}). L'ajout d'une petite quantité de TiO_2 à la solution peut favoriser la réduction du plomb (Pb^{+2}) en Pb^0 , qui précipite hors de la solution avant la catalyse. Le Pb^{+2} est dissous dans le liquide. Après catalyse, il peut être réduit, précipité, adsorbé sur le catalyseur ou absorbé sous une forme moins mobile qui élimine la toxicité du Pb, comme suit.



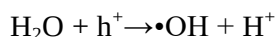
Pb^{+2} gagne un électron dans la réaction TiO_2 sous la lumière, où TiO_2 est activé.



Les électrons résultants réduisent les ions plomb.



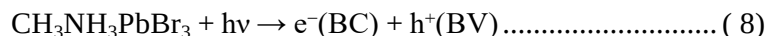
Les trous sont consommés lors de l'oxydation de l'eau.



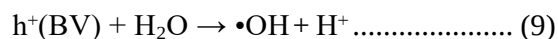
Lors d'une irradiation lumineuse, les électrons photoexcités de la bande de conduction de la pérovskite sont transférés préférentiellement, où ils réagissent avec l'oxygène dissous pour générer $\bullet\text{O}^{2-}$ comme principale espèce réactive. Parallèlement, les trous accumulés dans la bande de valence de la pérovskite oxydent l'eau pour produire $\bullet\text{OH}$, qui participe également à la dégradation du MB.

Lors de la dégradation du photocatalyseur sous l'effet de la lumière solaire, celui-ci absorbe les photons dont l'énergie est égale ou supérieure à son énergie de bande interdite. De plus, le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuit présente un niveau d'énergie de Fermi inférieur à celui du film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tel que déposé. Par conséquent, les électrons peuvent facilement être transférés de la bande de conduction du film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ à la surface du MB, ce qui inhibe considérablement la recombinaison des paires électron-trou et facilite la coloration de la solution de MB.

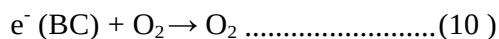
Lorsque $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ est exposé à la lumière solaire, les électrons sont excités de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) comme le montrent les équations suivantes:



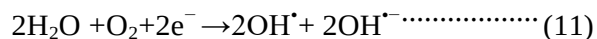
Les trous (h^+) sont générés dans la bande de valence des molécules d'eau oxydées pour former des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) comme obtenu dans (Equ. 9).



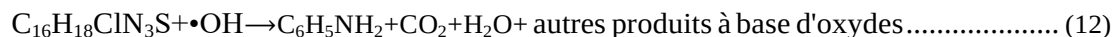
Les électrons (e^-) dans la bande de conduction réagissent avec l'oxygène dissous pour produire des ions superoxyde (O_2^-) (équ. 10).



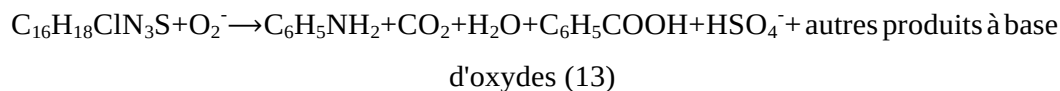
Les ions superoxydes peuvent également réagir avec l'eau pour produire des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) :



De plus, les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) réagissent avec le bleu de méthylène ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) pour produire de l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), du CO_2 , du H_2O et d'autres produits d'oxydation.



Le superoxyde (O_2^-) attaque le bleu de méthylène (MB), provoquant sa dégradation en produits CO_2 , H_2O , aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, hydrogénosulfate (HSO_4^-) et autres produits oxydés:



L'efficacité photocatalytique améliorée est décrite schématiquement dans la (Fig. 13). Le photocatalyseur à film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a été irradié sous la lumière solaire. En résumé, le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ agit par séparation de charge, ce qui conduit au transfert de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction, entraînant une pénétration dans VB, ce qui favorise la séparation de charge photogénérée. Ces électrons et trous séparés neutralisent directement l'anion superoxyde et les radicaux hydroxydes. Par conséquent, ils produisent une efficacité de dégradation maximale du MB. Le rôle principal du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ est de produire des paires électron-trou lors de l'exposition à la lumière solaire. Ces paires électron-trou produisent $2\text{OH}^\bullet$ et O_2 qui provoquent la dégradation du BM comme illustré dans les équations et dans la (Figure III. 12).

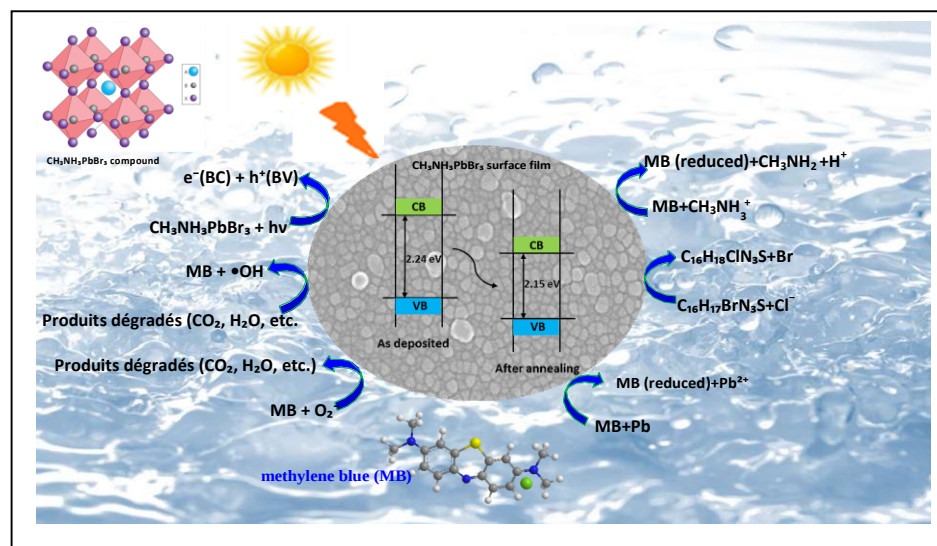


Figure III. 13. Mécanisme possible de dégradation du MB par le film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ irradié par la lumière solaire.

III.5. Conclusion

Les films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ont été préparés par trempage. L'étude fournit des informations complètes sur la structure de phase, la composition chimique et les caractéristiques morphologiques de surface du film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ synthétisé, soulignant l'influence du recuit sur ces propriétés.

Les résultats suggèrent que le recuit à 100 °C peut entraîner des modifications des phases cristallines, de la composition chimique et de la taille des cristallites. Comme l'ont démontré les résultats, les modifications des spectres d'absorption dans le visible de la lumière UV sont compatibles avec une légère diminution de la bande interdite de 2,24 à 2,15 eV, ce qui a des implications sur les performances photocatalytiques des films. Le film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ recuit à 100 °C a montré une bonne protection et une performance élevée de décolonisation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) en conditions d'ensoleillement après 3 heures sur différents cycles. Ainsi, le film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ post-recuit a présenté une activité photocatalytique prometteuse sous la lumière solaire pour la dégradation de l'eau polluée organique.

References

- [1] Irshad, A., Shukrullah, S., Naz, M.Y.: Dual S-scheme ZnO–gC₃N₄–CuO heterosystem: a potential photocatalyst for H₂ evolution and wastewater treatment. *J. Reaction Chemistry & Engineering*. **8**, 1159–1175 (2023) <https://doi.org/10.1039/D2RE00576J>
- [2] Mohan, S., Ravikumar, M.P., Trong-On, D.: Insights into the TiO₂-Based Photocatalytic Systems and Their Mechanisms. *J. Catalysts*. **9**(8), 680 (2019) <https://doi.org/10.3390/catal9080680>
- [3] Mateen, S., Nawaz, R., Qamar, M.T., Ali, S., Iqbal, S., Aslam, M., Raheel, M., Awwad, N.S., Ibrahim, H.A.: Integration of WO₃-Doped MoO₃ with ZnO Photocatalyst for the Removal of 2-Nitrophenol in Natural Sunlight Illumination. *J. Catalysts*. **13**(9), 1262 (2023) <https://doi.org/10.3390/catal13091262>
- [4] Temerov, F., Baghdadi, y., Rattner, E., Eslava, S.: A Review on Halide Perovskite-Based Photocatalysts: Key Factors and Challenges. *J. Applied Energy Materials*. **5**(12), 14605–14637 (2022) <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02680>
- [5] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M.: Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *J. Interdisciplinary and Peer-Reviewed* **402**, 276–279 (1999) <https://doi.org/10.1038/46248>
- [6] Huang, H., Pradhan, B., Hofkins, J., Rovers, M. B. J., Steele, J. A.: Photocatalytic design, stability, and performance of solar-catalyzed metal halide perovskites. *J. American Chemical Society Energy Letters*. **5**(4), 1107–1123 (2020) <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00058>.
- [7] Wu, J.Y., Lai, T.H., Fang, M.J., Chen, J.Y., Kuo, M.Y., Chiu, Y.H., Hsieh, P.Y., Tsao, C.W., Chang, H.E., Chang, Y.P., Wang C.Y., Chen C.Y., Sone, M., Wu, W.W., Chang, T.F., Hsu, Y.J.: Electronic interactions and charge-transfer dynamics for a series of yolk-shell nanocrystals: Implications for photocatalysis. *J. ACS Applied Nano Materials*. **5**(6), 8404–8416 (2022) <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.2c01529>.
- [8] Poglitsch, A., Weber, D.: Dynamic disorder in methylammonium trihalogeno plumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *J. Chemical Physics*. **87**, 6373 (1987) https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1987JChPh..87.6373P/doi:10.1063/1.453467
- [9] Harisingh, S., Ramakrishnan, S., Kulbar, M., Levine, I., Cahen, D., Cohen, B.E., Etgar, L., Asscher, M.: CsPbBr₃ and CH₃NH₃PbBr₃ promote visible-light photo-reactivity. *J. Physical Chemistry Chemical Physics*. **20**(24), 16847–16852 (2018) <https://doi.org/10.1039/C8CP01235K>

- [10] Sheng, R., Baillie, A.W.Y.H., Huang, S., Keevers, M., Hao, X., Jiang, L., Cheng, Y.B., Green, M.A.: Four-terminal tandem solar cells using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ by spectrum splitting. *J. physical chemistry letters*. 6(19), 3931-3934 (2015) <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01608>
- [11] Elisabeth, A.D., Benjamin, M.G., Philippe, H., Dominik J.K., Silvia, C., Bernd, K.S., Harry, C.S., Joel, S., Matthias, J.G., Santanu, S., Murali, G., Mohamad, I.N., Manuel, K.C., Chelsea, X., Adam, D.W., Yen-Hung, L., Alexandra, J.R., Andrew, M., Esther, Y.-H.H., Seongrok, S., Suer, Z., Jongchul, L., Thomas, D.A., Marina, R.F., Michael, B.J., Robin, J.N., Juan, L.D., Henry, J.S.: Understanding the Degradation of Methylenediammonium and Its Role in Phase-Stabilizing Formamidinium Lead Triiodide. *J. American Chemical Society*. 145(18), 10275-10284 (2023) <https://doi.org/10.1021/jacs.3c01531>
- [12] Wu, Y., Wang, P., Guan, Z., Liu., J., Wang, Z., Zheng, Z., Jin, S., Dai, D., Whangbo, M.-H., Huang, B.: Enhancing the Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity of Mixed-Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ Achieved by Bandgap Funneling of Charge Carriers. *J. American Chemical Society Catalysis*. 8(11), 10349–10357 (2018) <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02374>
- [13] Wang, h., Wang, X., Chen, R., Zhang, H., Wang, X., Wang, J., Zhang,J., Mu, L., Wu, K., Fan, F., Zong, X., Li, C.: Promoting Photocatalytic H_2 Evolution on Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Nanocrystals by Simultaneous Dual-Charge Transportation Modulation. *J. American Chemical Society Energy Letters*. 4(1), 40-47 (2019) <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01830>
- [14] Harisingh, S., Ramakrishnan,S., Kulbak, M., Levine, L., Cahen, D., Cohen, B-E., Etgar, L., Asscher, M.: CsPbBr_3 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ promote visible-light photo-reactivity. *J. Physical Chemistry Chemical Physics*. 20(24), 16847-16852 (2018) [10.1039/c8cp01235k](https://doi.org/10.1039/c8cp01235k)
- [15] Adnan, M., Lee, J.K.: Highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells with sequentially dip-coated deposited perovskite layers from a non-halide aqueous lead precursor. *J. RCS Advances*. **10**, 5454-5461(2020) <https://doi.org/10.1039/C9RA09607H>
- [16] Niu, G., Guo, X., Wang, L.: Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J. Materials Chemistry A*. 3(17), 8970–8980 (2015) <https://doi.org/10.1039/C4TA04994B>
- [17] Saliba, M., Matsui, T., Domanski, K., Seo, J-Y., Ummadisingu, A., Zakeeruddin, S., Correa-Baena, J. P., Tress, R.W., Abate, A., Grätzel, G.: Incorporation of rubidium cations

into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *J. Science*. 354(6309), 206–209 (2016) [DOI: 10.1126/science.aah5557](https://doi.org/10.1126/science.aah5557)

[18] Mehdi, H., Mhamdi, A., Hannachi, R., Bouazizi, A.: MAPbBr₃ perovskite solar cells via a two-step deposition process. *J. Advanced Search*. 26,9(23), 12906–12912 (2019) [doi:10.1039/c9ra02036e](https://doi.org/10.1039/c9ra02036e)

[19] Upama, M.B., Mahmud, M.A., Yi, H., Elumalai, N.K., Conibeer, G., Wang, D., Xu, C., Uddin, A.: Low-temperature processed efficient and colourful semitransparent perovskite solar cells for building integration and tandem applications. *J. Organic Electronics*. 65, 401–411(2019) <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.11.037>

[20] Patterson, A. L.: The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *J. Physical Review*, 56(10), 978–982 (1939). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

[21] Wu, J.Y., Lai, T.H., Fang, M.J., Chen, J.Y., Kuo, M.Y., Chiu, Y.H., Hsieh, P.Y., Tsao, C.W., Chang, H.E., Chang, Y.P., Wang C.Y., Chen C.Y., Sone, M., Wu, W.W., Chang, T.F., Hsu, Y.J.: Electronic interactions and charge-transfer dynamics for a series of yolk-shell nanocrystals: Implications for photocatalysis. *J. ACS Applied Nano Materials*. 5(6), 8404–8416 (2022) <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.2c01529>

[22] Yuan, Z., Huang, W., Ma, S., Ouyang, G., Hu, W., Zhang, W.: A high performance perovskite CH₃NH₃PbCl₃ single crystal photodetector: benefiting from an evolutionary preparation process. *J. Materials Chemistry C*. 7(18), 5442–5450 (2019) <https://doi.org/10.1039/C9TC00892F>

[23] Ralaifarisoa, M., Busby, Y., Frisch, J., Salzmann, I., Pireaux, J.-J., Koch, N.: Correlation of annealing time with crystal structure, composition, and electronic properties of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x mixed-halide perovskite films. *J. Physical Chemistry Chemical Physics*. 19(1):828–836 (2016) [DOI:10.1039/c6cp06347k](https://doi.org/10.1039/c6cp06347k)

[24] Zhao, Y., Zhu, K.: CH₃NH₃PbBr₃ single crystal: Inverse temperature crystallization and low trap density. *J. American Chemical Society*. 136(35), 12241–12244 (2014) <https://doi.org/10.1021/ja506010v>

[25] Kumarage, C., Wijesundera, R.P., Seneviratne, B., Dassanayake, B.: MgCl₂ activation of CdS films: An alternative for CdCl₂. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 367, 171–177 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.029>

[26] Echendu, O.K., Dejene, F.B., Dharmadasa, I.M., Eze, F.C.: Characteristics of Nanocrystallite-CdS Produced by Low-Cost Electrochemical Technique for Thin Film Photovoltaic Application: The Influence of Deposition Voltage. *J. Photoenergy*, 2017(1), 3989432 (2017) <https://doi.org/10.1155/2017/3989432>

- [27] Kumari, S., Suthar, D., Vaishnav, H., Dhaka, M.S.: Understanding the grain growth mechanism in CdS thin films by CdCl₂ treatment and thermal annealing evolution. J. Optical Materials. 123, 111900 (2022) <https://doi.org/0.1016/j.optmat.2021.111900>
- [28] Gonzalez-Carrero, S., Galian, R. E., Pérez-Prieto, J.: Maximizing the emissive properties of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles. J. Materials Chemistry A. 3(17), 9187–9193 (2015) <https://doi.org/10.1039/C4TA05878J>
- [29] Zheng, Z., He, Yingying., Lei, Yan., Cheng, Jiamei., Jia, Huimin., Weiwei, He., Fa, Wenjun., Liu, Songzi.: Chemical method for synthesizing perovskite type CH₃NH₃PbBr₃ film material through in-situ large area control based on lead monomer film. J. Chemical and Material Science. (2016) <https://doi.org/CN105369232A>
- [30] Radjehi, L., Aissani, L., Djelloul, A., Sanchette, F.: Air and vacuum annealing effect on the highly conducting and transparent properties of the undoped zinc oxide thin films prepared by DC magnetron sputtering. J. Metallurgical and Materials Engineering. 29(1), 37-51 (2023) <https://doi.org/0.56801/MME889>
- [31] Alias, M.S., Dursun, I., Saidaminov, M.I., Diallo, E.M., Mishra, P., Ng, T.K., Bakr, O.M., Ooi, B.S.: Optical constants of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite thin films measured by spectroscopic ellipsometry. J. Optics express. 24(15), 16586-16594 (2016) <https://doi.org/10.1364/OE.24.016586>
- [32] Amole, S., Adedokun, O., Akinrinola, O., Oyekanmi, O.A., Ojeniyi, F.A., Dauda, A.K., Awodugba, A.: Influence of post-thermal treatment on characteristics of polycrystalline hybrid halide perovskite nanoparticles thin film. J. Sustainable Energy Research. 11, 30 (2024) <https://doi.org/10.1186/s40807-024-00124-0>
- [33] Zulfa, K., Zahara, B., Afkauni, A.A., Maulida, P.Y.D., Hartati, S., Mulyani, I., Yudhowijoyo, A., Diguna, L.J., Mahyuddin, M.H., Onggo, D., Birowosuto, M.D., Arrame.: Elucidating the vibration modes of two-dimensional hybrid copper halide perovskite crystals by FTIR and Raman spectroscopy. J. Materials Today: Proceedings. (2024) <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.03.058>
- [34] Lu, R., Gan, W., Wu, B., Wang, B.: C–H stretching vibrations of methyl, methylene and methine groups at the vapor/alcohol (n= 1– 8) interfaces. J. Physical Chemistry B. 109(29), 14118-14129 (2005) <https://doi.org/10.1021/jp051565q>
- [35] Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., Bryce, D.L.: Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed. Wiley (2014)
- [36] Mao, Y., Guo, S., Huang, X., Bu, K., Li, Z., Nguyen, P.Q.H., Liu, G., Hu, Q., Zhang, D., Fu, Y., Yang, W., Lü, X.: Pressure-Modulated Anomalous Organic–Inorganic Interactions Enhance Structural Distortion and Second-Harmonic Generation in MAPbBr₃ Perovskite. J. American Chemical Society. 145(43), 23842-23848 (2023) <https://doi.org/10.1021/jacs.3c09375>

- [37] Xie, L.-Q., Zhang, T. -Q., Chen, L., Guo, N., Wang, Y., Liu, G. -K., Wang, J.-R., Zhou, J.-Z., Yan, J.-W., Zhao, Y.-X., Mao, B.-W., Tian, Z. -Q.: Organic-inorganic interactions of single crystalline organolead halide perovskites studied by Raman spectroscopy. *J. Physical Chemistry Chemical Physics*. 18(27), 18112-18118 (2016) <https://doi.org/10.1039/C6CP01723A>
- [38] Wang, Z.-J., Shen, M.-J., Rao, Z.-P., Huang, P.-Z., Lun, M.-M., Deng, B.-W., Li, J.-Y., Wang, C.-F., Lu, H.-F., Fu, D.-W., Zhang, Y.: Structural phase transition drives outright photoluminescence quenching and dielectric duple bistable switching. *J. Inorganic Chemistry Frontiers*. 11(8), 2290-2299 (2024) <https://doi.org/10.1039/d4qi00303a>
- [39] Lai, Y., Ma, L., Zheng, S., Li, X., Cai, S., Chang, H.: Stability and Microstructures of Temperature-Dependent Evolution of Methylammonium Lead Bromide Perovskite Crystals. *J. Photophysical Properties* 14.7, 589 (2024) <https://doi.org/10.3390/cryst14070589>
- [40] Mączka, M., Ptak, M.: Temperature-dependent raman studies of FAPbBr₃ and MAPbBr₃ perovskites: effect of phase transitions on molecular dynamics and lattice distortion. *J. Solids* 3. 1, 111-121 (2022) <https://doi.org/10.3390/solids3010008>
- [41] Guo, Y., Yaffe, O., Paley, D.W., Beecher, A.N., Hull, T.D., Szpak, G., Omen, J.S., Brus, L.E., Pimenta, M.A.: Interplay between organic cations and inorganic framework and incommensurability in hybrid lead-halide perovskite CH₃NH₃PbBr₃. *J. cond-mat.mtrl-sci*. 1, 042401 (2017) <https://doi.org/10.48550/arXiv.1705.10691>
- [42] Zhang, X., Samo Zhang, Zhiyuan Ren, Shan Wang, Huan Liu, Puning Wang, Zhihao Huang, Ruxue Li, and Rui Chen.: Recent advances toward intraoctahedral phase change in metal halide perovskite nanomaterials. *J. Iscience*. (2024) <https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.110794>
- [43] Larkin, P.: Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. J. Elsevier (2017) [Infrared and Raman Spectroscopy - 2nd Edition | Elsevier Shop](#)
- [44] Liu, S.H., Simburger, E.J., Matsumoto, j., Garcia, A., Ross, J., Nocerino, J.: Evaluation of thin-film solar cell temperature coefficients for space applications. *Progress in Photovoltaics. J. Research and Applications*. 13(2), 149-156 (2005) <https://doi.org/10.1002/pip.602>
- [45] Chen, Q., Ma, T., Wang, F., Liu, Y., Liu, S., Wang, J., Cheng, J., Chang, Q., Yang, R., Huang, W., Wang, L., Qin, T., Huang, T.: Rapid Microwave-Annealing Process of Hybrid Perovskites to Eliminate Miscellaneous Phase for High Performance Photovoltaics. *J. Advanced Science*. 7(12), 2000480 (2020) <https://doi.org/10.1002/adv.202000480>
- [46] Sourisseau, S., Louvain, N., Bi, W., Mercier, N., Rondeau, D., Boucher, F., Buzaré, J. -Y., Legein, C.: Reduced band gap hybrid perovskites resulting from combined hydrogen and halogen bonding at the organic-inorganic interface. *J. Chemistry of materials*. 19(3), 600-607 (2007). <https://doi.org/10.1021/cm062380e>

- [47] Li, P., Shivananju, B.N., Zhang, Y., Li, S., Bao, Q.: High performance photodetector based on 2D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite nanosheets. *J. Physics D: Applied Physics*. 50(9), 094002 (2017) <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5623>
- [48] Guo, Q.-Z., Yang, L.-C., Wang, R.-C., Liu, C.-P.: Tunable work function of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a viable friction material for a triboelectric nanogenerator. *J. ACS applied materials & interfaces*. 11(1), 1420-1425 (2018) <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17416>
- [49] Singh, A.K., Chetri, P., Cholines, M.C., Dhar, J.C.: Impact of Ag and Au Metal Contacts on WO_3 Nanowires for High Performance Photodetection. *J. IEEE Photonics Technology Letters*. 34(23), 1285-1288 (2022) <https://doi.org/10.1109/LPT.2022.3213>
- [50] Stranks, S.D., Eperon, G., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M.J.P., Leijtens, T., Herz, L., Petrozza, N., Snaith, H.J.: Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *J. Science*. 342(6156), 341-344 (2013) DOI: [10.1126/science.1243982](https://doi.org/10.1126/science.1243982)
- [51] Al-Mousoi, A.K., Mehde, M.S., Al-Gebori, A.M.: Annealing temperature effects on the performance of the perovskite solar cells. *J. Materials Science and Engineering*. 757(1), 012039 (2020) DOI: [10.1088/1757-899X/757/1/012039](https://doi.org/10.1088/1757-899X/757/1/012039)
- [52] Ray, R., Nakka, N., Pal, S.K.: High-performance perovskite photodetectors based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dot/ TiO_2 heterojunction. *J. Nanotechnology*. 32, 085201 (2021) DOI: [10.1088/1361-6528/abc8b2](https://doi.org/10.1088/1361-6528/abc8b2)
- [53] Kaneva, N., Bojinova, A., Papazova, Z.: Effect of precursors aging time on the photocatalytic activity of ZnO thin films. *J. Chemical and Molecular Engineering*. 9(3), 406-411 (2015) DOI: doi.org/10.5281/zenodo.1099472
- [54] Bensouici, F., Souier, M., Iratni, A.; Boudina, M.: Effect of acid nature in the starting solution on surface and photocatalytic properties of TiO_2 thin films. *J. Surface and Coatings Technology*. 251, 170-176 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.021>
- [55] Rong, Y., Tang, Z., Zhao, Y., Zhang, X., Venkatesan, S., Graham, H., Patton, M., Jing, Y., Guloy, A.M., Yao, Y.: Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells. *J. Nanoscale*. 7, 10595-10599 (2015) <https://doi.org/10.1039/C5NR02866C>
- [56] Im, J.-H., Jang, I.-H., Pellet, N., Grätzel, M., Park, N.-G.: Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *J. Nature Nanotechnology*. 9, 927-932 (2014) DOI: [10.1038/nnano.2014.181](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.181)
- [57] Zhao, Y., Zhu, K.: Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. *J. Chemical Society Reviews*. 45, 655-689 (2016) <https://doi.org/10.1039/C4CS00458B>

- [58] Sharshir, S.W., El-Naggar, A.A., Ismail, H.A. Sami, M.M., Lotfy, L.A., Sharaby, R.M., Zhao, H., Jang, S-H., Alsakran., A.A., EL-Gawaad, N.S.A., Ismail, M., Abdelnasser, E., El-Shaer, A., Rashad, M.: Degradation mechanisms and stability challenges in perovskite solar cells: a comprehensive review .J. Solar Energy. 229, 2025-113707 (2025) <https://doi.org/10.1016/j.solener.2025.113707>
- [59] Pandey, A., Bag, A.: Modeling Degradation Kinetics of FAPbI₃ Perovskite Solar Cells: Impact of Microstructural and Optoelectronic Defects. J. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability. 25(2), 288–295 (2025) [10.1109/TDMR.2025.3559531](https://doi.org/10.1109/TDMR.2025.3559531)
- [60] Idris, A., Majidnia, Z.: Photo Catalytic Reduction of Pb(II) Using Titanium Oxide PVA-Alginate Beads under Sunlight. J. [Applied Mechanics and Materials](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.606.99). 606, 99-103 (2014) <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.606.99>
- [61] Pervaiz, S., Aamir, M., Wali, Q., Sher, M., Fabrication of aqueous stable CH₃NH₃PbBr₃ perovskite: Addressing optoelectronics and fluorescent sensing applications. J. Sustainable Chemistry for the Environment. 5, 100059 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100059>
- [62] Atta, D., Wahab, H.A., Ibrahim, M.A., Battisha, I.K. : Photo-Catalytic Degradation of Methylene Blue Dye by ZnO Nanoparticle Thin Films, Using Sol-Gel Technique and Uv Laser Irradiation. Using Sol-Gel Technique and Uv Laser Irradiation. J. Scientific Reports. 14, 26961 (2024): <https://doi.org/10.1038/s41598-024-76938-1>

Conclusion General

Cette recherche conclut que le matériau pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) se distingue comme une substance hybride organique-inorganique très importante grâce à ses propriétés remarquables en matière de structure, d'optique et d'électronique. L'étude approfondie de ce matériau a permis de mieux comprendre l'interconnexion entre sa configuration cristalline, sa forme physique et ses capacités fonctionnelles, notamment dans les domaines de la photocatalyse et de la détection optoélectronique. Les études de diffraction des rayons X (DRX) portant sur la structure ont confirmé que la substance forme des cristaux à structure cubique, caractéristique de la structure pérovskite ABX_3 . Dans cette structure, les ions $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{A})$ occupent les espaces vides du réseau formé par les octaèdres $\text{PbBr}_6(\text{BX}_3)$. Cet arrangement tridimensionnel garantit une bonne stabilité cristalline et assure des connexions électroniques favorisant une circulation efficace des charges électriques. Par ailleurs, l'analyse de la morphologie a révélé que la taille des grains et la qualité de l'interface sont des facteurs déterminants pour les propriétés fonctionnelles de la substance.

D'un point de vue optoélectronique, la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ présente un gap énergétique direct compris entre 2,2 et 2,4 eV, traduisant sa capacité à absorber efficacement la lumière dans la région du visible. Les spectres d'absorption et de photoluminescence ont mis en évidence une absorption intense et une émission lumineuse stable, confirmant la forte recombinaison radiative des porteurs photogénérés. Ces caractéristiques font de ce matériau un excellent candidat pour des applications dans les cellules photovoltaïques, les photodétecteurs et les diodes électroluminescentes (LEDs).

Le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a démontré une dégradation efficace de colorants organiques tels que le bleu de méthylène par photocatalyse sous lumière visible. Cette capacité est due à la production et à la ségrégation rapides d'électrons et de trous, conduisant à la formation d'éléments réactifs, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les radicaux superoxydes ($\text{O}_2\bullet^-$). L'activité photocatalytique observée est fortement influencée par le degré de cristallinité, la surface spécifique et le traitement thermique, en particulier le recuit, qui augmente à la fois la concentration de sites actifs en surface et la mobilité des porteurs de charge.

Cependant, malgré ces caractéristiques avantageuses, la substance présente encore des inconvénients notables, notamment sa sensibilité à l'humidité et à la chaleur, ainsi que sa faible résistance chimique en milieu aqueux. De plus, la présence de plomb (Pb^{2+}) soulève des préoccupations environnementales, en particulier quant aux rejets potentiels suite à une application photocatalytique. Les recherches actuelles portent sur le remplacement partiel ou total du plomb par des ions chargés positivement moins dangereux (Sn^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+), ainsi que sur l'utilisation de méthodes d'encapsulation et de protection de surface visant à améliorer la durabilité du matériau.

En résumé, la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ se distingue par sa grande polyvalence et son potentiel d'intégration dans les futurs dispositifs alliant production d'énergie et protection de l'environnement. Ces travaux contribuent à une meilleure compréhension des mécanismes

Conclusion General

fondamentaux d'excitation photo-induite, de déplacement des charges électriques et de dégradation des polluants, ouvrant ainsi la voie au développement de pérovskites plus fiables, performantes et respectueuses de l'environnement.