

Propriétés optiques comparées des monocristaux et couches minces de pérovskites hybrides organiques-inorganiques 3D.

Hiba Diab^a, Ferdinand Lédée^a, Khaoula Jemli^a, Gaëlle Allard^a, Guillaume Bouchez^b, Christelle Villard^b, Jean-Sébastien Lauret^a, Emmanuelle Deleporte^a, Damien Garrot^b

^a Laboratoire Aimé Cotton, Ecole Normale Supérieure de Cachan, CNRS, Université de Paris-Sud, Bât 505 Campus d'Orsay, 91405 Orsay, France

^b Groupe d'Etudes de la Matière Condensée, Université de Versailles Saint Quentin En Yvelines, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035, Versailles, France.

En dépit de l'incroyable engouement suscité par les pérovskites hybrides 3D, lié à leurs performances comme matériau absorbeur dans les cellules photovoltaïques, les études fondamentales sur la photophysique de ces composés sont encore peu nombreuses.¹⁻³ Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré une grande variabilité des propriétés optiques en fonction de la morphologie des couches minces polycristallines, elle-même très dépendante des conditions de synthèse. En particulier, la taille des cristallites, allant, en général, de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres, à un impact important sur la position du gap, les temps de vie, les propriétés excitoniques.^{4,5} Dans ce contexte, la possibilité récente de faire croître des cristaux de tailles millimétriques de pérovskites hybrides 3D permet d'étudier les propriétés intrinsèques du matériau.

Nous avons comparé les propriétés optiques de couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ avec celle de monocristaux de grande taille (Figure 1). Nous nous sommes en particulier intéressés aux propriétés d'émission et d'absorption à basse température autour de la transition de phase orthorhombique-tétragonal, à environ 160K. Contrairement à des travaux précédents³, nous observons bien un cycle d'hystérésis associé à la transition de phase sur les monocristaux, avec une largeur proche de celle obtenue sur les couches minces. L'impact sur les raies d'émission et d'absorption a été étudié en détails. Nous pointons des conséquences distinctes sur les propriétés optiques entre les deux formes étudiées.

Par ailleurs, nous montrons que l'émission des couches minces est dominée par les défauts à très basse température, alors que l'étude des monocristaux permet de faire ressortir les propriétés d'émission de l'exciton libre. Notamment, un rétrécissement important de la raie d'émission excitonique en fonction de la température est bien observé dans la phase orthorhombique, en contraste avec les études précédentes.^{2,3}

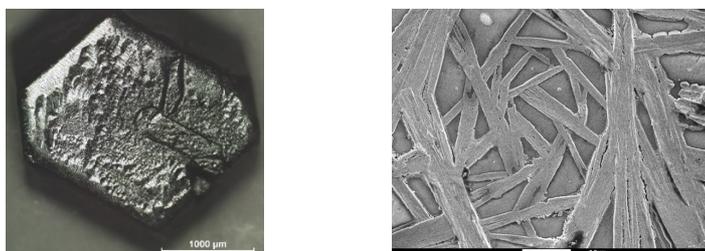


Figure 1 Image en microscopie optique d'un monocristal millimétrique (à gauche) et image MEB d'une couche mince (à droite) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

- (1) Yamada, Y.; Yamada, T.; Phuong, L. Q.; Maruyama, N.; Nishimura, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Kanemitsu, Y. Dynamic Optical Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Single Crystals as Revealed by One- and Two-Photon Excited Photoluminescence Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (33), 10456–10459.
- (2) Wehrenfennig, C.; Liu, M.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Charge Carrier Recombination Channels in the Low-Temperature Phase of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Thin Films. *APL Mater.* **2014**, *2*, 81513.
- (3) Fang, H.-H.; Raïssa, R.; Abdu-Aguye, M.; Adjokatse, S.; Blake, G. R.; Even, J.; Loi, M. A. Photophysics of Organic-Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskite Single Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (16)
- (4) D'Innocenzo, V.; Srimath Kandada, A. R.; De Bastiani, M.; Gandini, M.; Petrozza, A. Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead-Halide Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (51), 17730–17733.
- (5) Grancini, G.; Marras, S.; Prato, M.; Giannini, C.; Quarti, C.; De Angelis, F.; De Bastiani, M.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J.; Manna, L.; et al. The Impact of the Crystallization Processes on the Structural and Optical Properties of Hybrid Perovskite Films for Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (21), 3836–3842.

The project leading to this application has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 687008 (GOTSolar).