

Influence du taux de bromure sur les propriétés structurales et optiques des couches minces $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Peyena Yacouba DAO¹, Aboulaye CAMARA¹, Julia MARÍ-GUAITA¹, Donafologo SORO²
et Bernabé MARÍ SOUCASE^{1*}

¹ *Universitat Politècnica de València, IDF-Departament de Física Aplicada, Camí de Vera s/n, València, 46022, Spain*

² *Ecole Normale Supérieure (ENS) d'Abidjan, Département des Sciences et Technologie, 08 BP 10 Abidjan 08, Côte d'Ivoire*

(Reçu le 02 Mai 2026 ; Accepté le 18 Juin 2026)

* Correspondance, courriel : bmari@fis.upv.es

Résumé

Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques de type MAPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) attirent de plus en plus l'attention grâce à leurs remarquables propriétés optoélectroniques et à leur fort potentiel dans les applications photovoltaïques et optoélectroniques. Toutefois, pour améliorer leurs performances, il est essentiel de bien contrôler leur composition ainsi que leurs caractéristiques structurales, optiques et morphologiques. Dans ce cadre, cette étude s'intéresse à l'impact de la substitution partielle de l'iodure par le bromure dans des couches minces de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, avec des concentrations en bromure de $x = 0 ; 0,05 ; 0,10$ et $0,15$, déposées par centrifugation en une seule étape. Les films obtenus ont été analysés à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la formation de la phase pérovskite tétragonale pour toutes les compositions. Un déplacement progressif des pics vers des valeurs plus élevées de 2θ a été observé, traduisant une contraction du réseau cristallin liée à l'incorporation des ions Br^- . Les mesures UV-Visible mettent en évidence un décalage du bord d'absorption vers les courtes longueurs d'onde, indiquant un élargissement de la bande interdite lorsque la teneur en bromure augmente. Cette évolution est également confirmée par les résultats de photoluminescence (PL), qui montrent un déplacement systématique de l'émission vers le bleu. Enfin, les observations morphologiques réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent des films homogènes, bien cristallisés, avec une réduction progressive de la taille des grains en fonction de la composition halogénée. Dans l'ensemble, ces résultats montrent que la substitution contrôlée de l'iodure par le bromure représente une approche efficace pour ajuster les propriétés structurales et optiques des couches minces pérovskites. Cette stratégie ouvre ainsi des perspectives intéressantes pour le développement de matériaux optimisés destinés aux cellules solaires à haut rendement et aux dispositifs optoélectroniques avancés.

Mots-clés : *pérovskites hybrides, substitution halogénée, couches minces, propriétés optiques, morphologie.*

Abstract

Influence of bromide content on the structural and optical properties of thin films MAPb(I_{1-x}Br_x)₃

Organic-inorganic hybrid perovskites of the type MAPbX₃ (X = I, Br, Cl) are attracting increasing attention due to their remarkable optoelectronic properties and their strong potential in photovoltaic and optoelectronic applications. However, to improve their performance, it is essential to carefully control their composition as well as their structural, optical, and morphological characteristics. In this context, this study investigates the impact of the partial substitution of iodide by bromide in thin films of MAPb(I_{1-x}Br_x)₃, with bromide concentrations of $x = 0, 0.05, 0.10$, and 0.15 , deposited by single-step centrifugation. The resulting films were analyzed using several characterization techniques. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of the tetragonal perovskite phase for all compositions. A progressive shift of the peaks towards higher 2θ values was observed, reflecting a contraction of the crystal lattice due to the incorporation of Br⁻ ions. UV-Visible measurements revealed a shift of the absorption edge towards shorter wavelengths, indicating a widening of the band gap as the bromide content increases. This trend was also confirmed by photoluminescence (PL) results, which showed a systematic shift of emission towards the blue end of the spectrum. Finally, morphological observations performed by scanning electron microscopy (SEM) revealed homogeneous, well-crystallized films with a progressive reduction in grain size as a function of halogen composition. Overall, these results demonstrate that the controlled substitution of iodide with bromide represents an effective approach for tuning the structural and optical properties of perovskite thin films. This strategy thus opens promising avenues for the development of optimized materials for high-efficiency solar cells and advanced optoelectronic devices.

Keywords : *hybrid perovskites, halogenated substitution, thin films, optical properties, morphology.*

1. Introduction

Les pérovskites hybrides organiques—inorganiques de type ABX₃, et en particulier les halogénures de plomb à base de méthylammonium, ont attiré une attention technologique et scientifique majeure au cours de ces dix dernières années. Cela s'explique par leurs propriétés optoélectroniques remarquables ainsi que par la possibilité de les élaborer facilement grâce à des procédés en solution à basse température [1 - 3]. Parmi ces matériaux, la pérovskite MAPbI₃ s'est enregistrée comme l'un des candidats les plus prometteurs pour les applications photovoltaïques, en raison de son fort coefficient d'absorption, de sa faible énergie de liaison excitonique et de ses longues longueurs de diffusion des porteurs de charge [4 - 6]. Néanmoins, l'ajustement de la composition halogénée constitue aujourd'hui une bonne approche pour adapter les propriétés physiques de ces matériaux aux besoins spécifiques des dispositifs optoélectroniques. En particulier, la substitution partielle de l'iodure par le bromure dans MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ permet de moduler l'énergie du gap optique, la structure cristalline ainsi que les mécanismes de recombinaison radiative [7, 8]. Plusieurs études ont montré qu'une augmentation de la teneur en bromure entraîne un élargissement progressif du gap, rendant ces composés particulièrement intéressants pour les cellules solaires tandem et les dispositifs d'émission lumineuse [9]. Sur le plan cristallin, l'incorporation des ions Br⁻, dont la taille ionique est plus faible que celle des ions I⁻, provoque une contraction du réseau cristallin. Ce phénomène est généralement observé par diffraction des rayons X et peut avoir un impact sur la stabilité de la phase pérovskite [10]. En outre, les processus de nucléation et de croissance lors du dépôt en solution dépendent fortement de la composition halogénée. Cela se traduit par des modifications notables de la morphologie de surface, de la taille des grains ainsi que de la densité de défauts dans les films [11]. Ces caractéristiques morphologiques jouent un rôle crucial dans les propriétés optiques et la photoluminescence des couches minces [12, 13]. Malgré que de

nombreuses études aient été consacrées aux pérovskites mixtes I/Br, il reste nécessaire d'établir une corrélation systématique entre leurs propriétés structurales, optiques et morphologiques, en particulier pour de faibles taux de substitution en bromure. Dans ce contexte, ce travail propose d'étudier des couches minces de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ avec $x = 0 ; 0,05 ; 0,1$ et $0,15$, élaborées par voie solution en utilisant le toluène comme anti-solvant. Dans ce travail, nous analysons les propriétés structurales, optiques et morphologiques par DRX, UV-Visible, PL et MEB afin d'étudier l'influence de la composition halogénée sur la qualité cristalline, la morphologie des films et leurs performances optoélectroniques.

2. Partie expérimentale

2-1. Matériaux et réactifs

L'iodure de plomb (PbI_2 , pureté $\geq 99,99\%$), le bromure de plomb (PbBr_2 , $\geq 98\%$), l'iodure de méthylammonium (MAI) et le bromure de méthylammonium (MABr) ont été utilisés comme précurseurs sans purification supplémentaire. Les solvants diméthylformamide (DMF) et diméthylsulfoxyde (DMSO) ont été employés pour la préparation des solutions, tandis que le toluène a été utilisé comme anti-solvant lors du dépôt.

2-2. Préparation des solutions précurseurs

Les solutions précurseurs de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x = 0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,15$) ont été préparées en ajustant précisément les proportions molaires de PbI_2 et PbBr_2 afin d'obtenir la composition halogénée désirée, tout en conservant un rapport stœchiométrique global 1:1 entre le plomb total et le cation MA^+ . La concentration totale a été fixée à 1,3 M. Les sels ont été dissous dans un mélange DMF/DMSO (4:1 en volume) sous agitation magnétique à 65°C à la vitesse de 600tr/min pendant 1h afin d'obtenir des solutions homogènes et transparentes. Les solutions ont ensuite été filtrées à l'aide de filtres PTFE ($0,45\ \mu\text{m}$) avant le dépôt.

2-3. Dépôt des couches minces

Les substrats en verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ont été choisis et ont été nettoyés successivement par ultrasons dans l'eau distillée, l'acétone et l'isopropanol, puis séchés sous flux d'azote. Le dépôt des films a été réalisé par *spin-coating* en une seule étape. Le dépôt a été réalisé en déposant une quantité contrôlée de solution précurseur sur le substrat, suivie d'une rotation à la vitesse de 4000tr/min pendant 40 secondes afin d'obtenir une couche mince uniforme. Au cours de la rotation, un volume contrôlé de toluène a été déposé sur le film en formation afin d'induire une cristallisation rapide de la phase pérovskite. Les échantillons ont ensuite été recuits thermiquement à 110°C pendant 30 minutes pour favoriser la formation complète de la phase cristalline.

2-4. Techniques de caractérisation

La structure cristalline des couches minces a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du diffractomètre RIGAKU-Ultima IV, en utilisant une source $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\ \text{\AA}$). Des balayages angulaires 2θ ont été effectués entre 10° et 60° . Les propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible grâce au spectromètre Ocean Optics HR4000 dans la gamme spectrale du visible et du proche ultraviolet afin d'analyser le comportement d'absorption des films et d'estimer la largeur de la bande interdite optique en fonction de la composition halogène. Les mesures de photoluminescence ont été réalisées à température ambiante afin d'analyser les processus de recombinaison radiative. La morphologie de surface et la taille des grains ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB).

3. Résultats et discussion

3-1. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX obtenus pour les couches minces $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ montrent des pics intenses et bien résolus, attribués aux plans cristallographiques typiques de la structure pérovskite. Ces résultats confirment la formation de la phase cristalline pérovskite pour l'ensemble des compositions étudiées [1]. Par ailleurs, aucun pic secondaire lié à la présence de phases parasites, telles que PbI_2 ou PbBr_2 , n'a été détecté sur les diffractogrammes (**Figure 1**). Cela suggère une conversion efficace des précurseurs et une bonne qualité de cristallisation des films déposés.

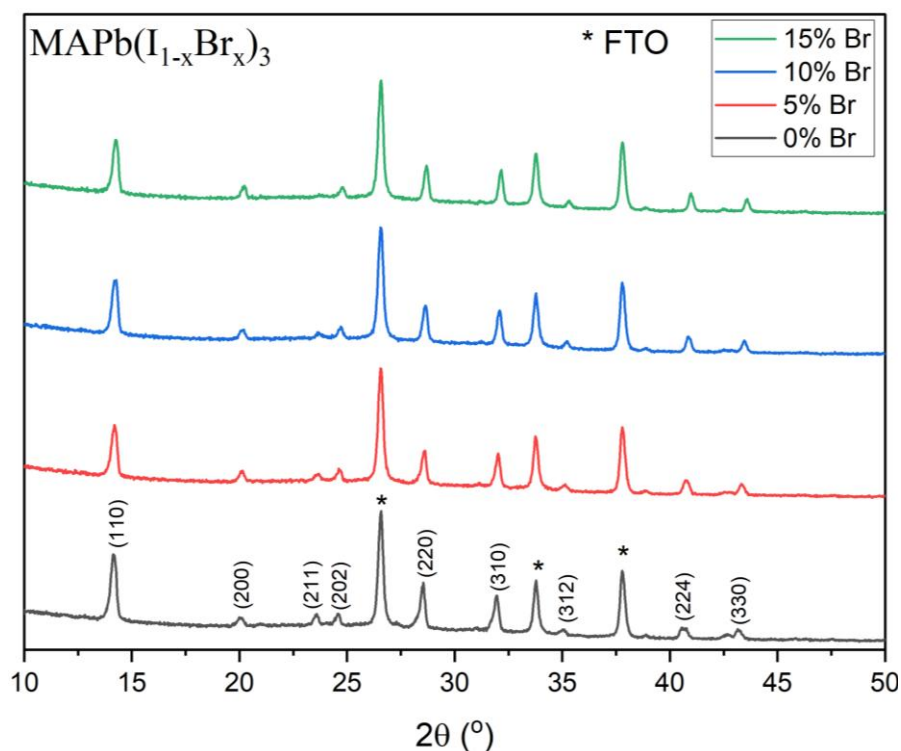


Figure 1 : Les diagrammes DRX obtenus pour différents films de pérovskite à halogénures mixtes

L'augmentation progressive de la teneur en bromure s'accompagne d'un déplacement systématique des pics de diffraction vers des valeurs de 2θ plus élevées (**Figure 2**). Ce décalage traduit une diminution du paramètre de maille, liée à la substitution des ions I^- par des ions Br^- , dont le rayon ionique est plus faible [14]. Ce comportement est en accord avec la Loi de Vegard et a déjà été largement décrit dans la littérature pour les pérovskites mixtes I/Br [10]. Par ailleurs, la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics observée pour certaines compositions peut indiquer une amélioration de la cristallinité des films.

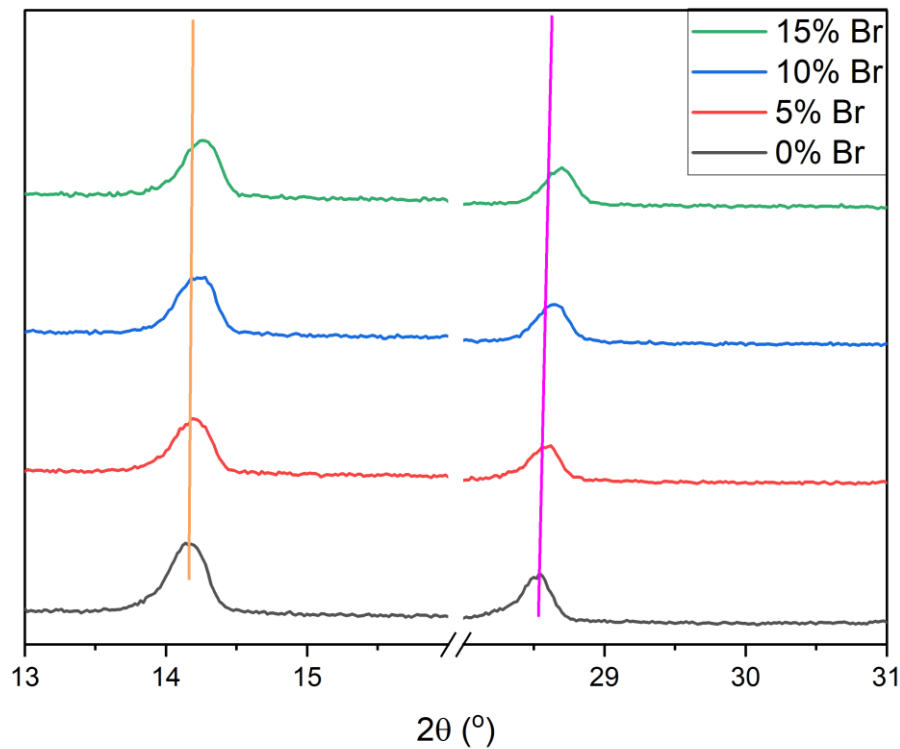


Figure 2 : *Diffractogrammes de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ aux environs de 14° et 28°*

Par ailleurs, une diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction est globalement observée, ce qui suggère une amélioration de la cristallinité des films ainsi qu'une augmentation de la taille moyenne des cristallites. Cependant, pour les compositions contenant 5 % et 10 % de Br, une légère augmentation de la FWHM est notée aux angles $2\theta = 28,618^\circ$ (5 % de Br) et $14,25^\circ$ (10 % de Br) (Tableau 1). Cette évolution peut être liée à l'apparition de contraintes cristallines ou à un certain désordre structural induit par la substitution halogénée [7]. Les tailles de cristallites, estimées à l'aide de la méthode de Scherrer, confirment néanmoins l'effet positif d'une incorporation modérée de bromure sur la qualité cristalline des films $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. La taille des cristallites D est obtenue par la **Formule** de Scherrer :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

où,

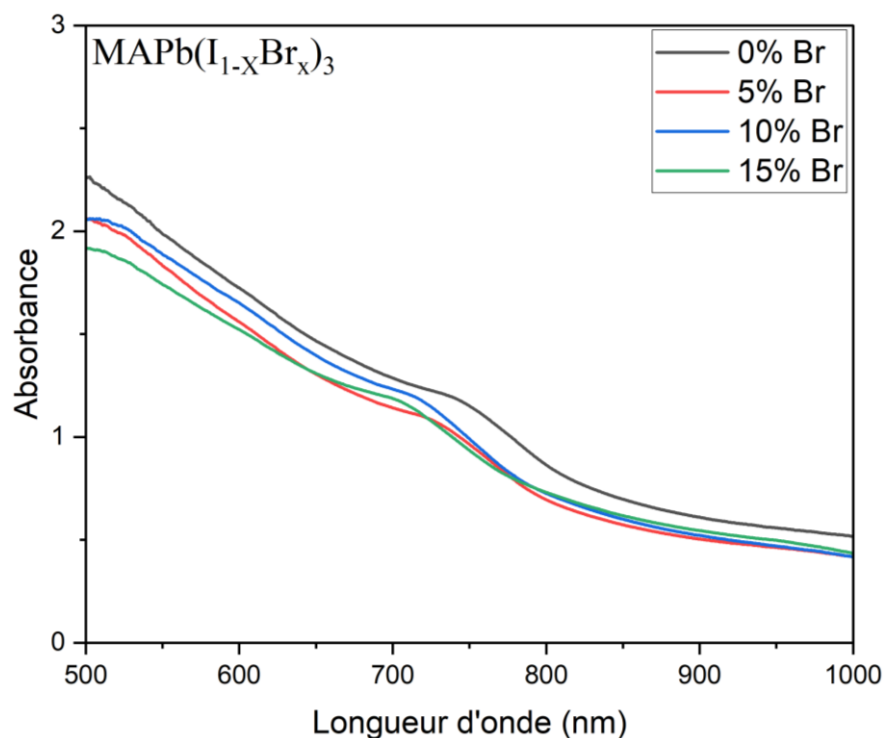
- D = taille des cristallites (nm)
- K = facteur de forme égal à 0,9
- λ = longueur d'onde du rayonnement X (1,5406 Å pour Cu Kα)
- β = FWHM en radians
- ϑ = angle de Bragg ($^\circ$) converti en radians ($\vartheta = \frac{1}{2} \times 2\vartheta$)

Tableau 1 : Tableau Scherrer de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Br (%)	Plan	2θ (°)	FWHM (°)	Taille D (nm)
0%	(110)	14,183	0,311	25,544
	(220)	28,484	0,200	39,722
	(310)	31,968	0,249	31,905
5%	(110)	14,215	0,308	25,793
	(220)	28,618	0,248	32,034
	(310)	32,015	0,242	32,828
10%	(110)	14,250	0,311	25,544
	(220)	28,642	0,247	32,163
	(310)	32,074	0,232	34,243
15%	(110)	14,273	0,294	27,021
	(220)	28,686	0,239	33,240
	(310)	32,137	0,220	36,111

3-2. Propriétés optiques : absorbance UV-Visible

Les spectres d'absorbance UV-Visible révèlent un fort coefficient d'absorption dans le domaine visible, typique des pérovskites hybrides [4]. On observe également que le bord d'absorption se décale progressivement vers des longueurs d'onde plus courtes à mesure que la teneur en brome augmente (**Figure 3**), traduisant un élargissement du gap optique.

**Figure 3 : Spectres d'absorbance des couches minces $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$**

3-3. Propriétés de photoluminescence (PL)

Les spectres de photoluminescence (PL) enregistrés à température ambiante montrent des pics d'émission intenses et étroits pour toutes les compositions. On observe que le maximum d'émission se décale vers des

longueurs d'onde plus courtes lorsque la teneur en bromure augmente (**Figure 4**), ce qui est cohérent avec l'élargissement du gap optique déjà mis en évidence par les mesures d'absorbance [15]. L'énergie du gap augmente avec la fraction de bromure x (**Figure 5**), en accord avec les résultats rapportés précédemment pour $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ [16]. Cette évolution reflète les modifications de la structure électronique, notamment le déplacement des niveaux des bandes de valence et de conduction induit par la substitution halogénée. Par ailleurs, l'intensité de la PL est étroitement liée à la qualité cristalline et à la morphologie des films. Une réduction de la densité de défauts non radiatifs ainsi qu'une meilleure passivation des joints de grains favorisent une émission radiative plus intense [16, 17].

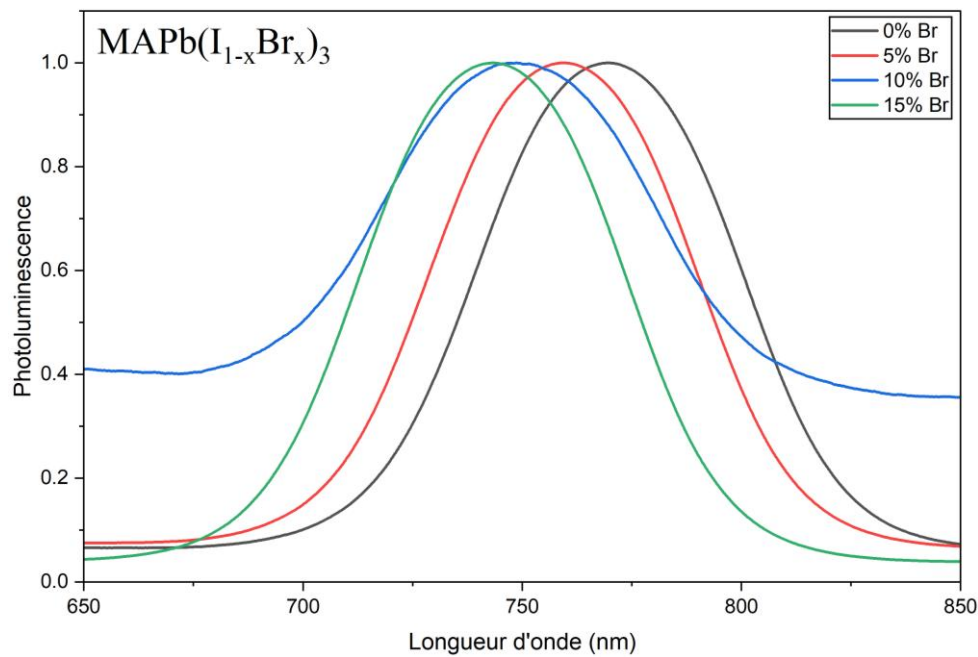


Figure 4 : Photoluminescence normalisée pour les films de pérovskite $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

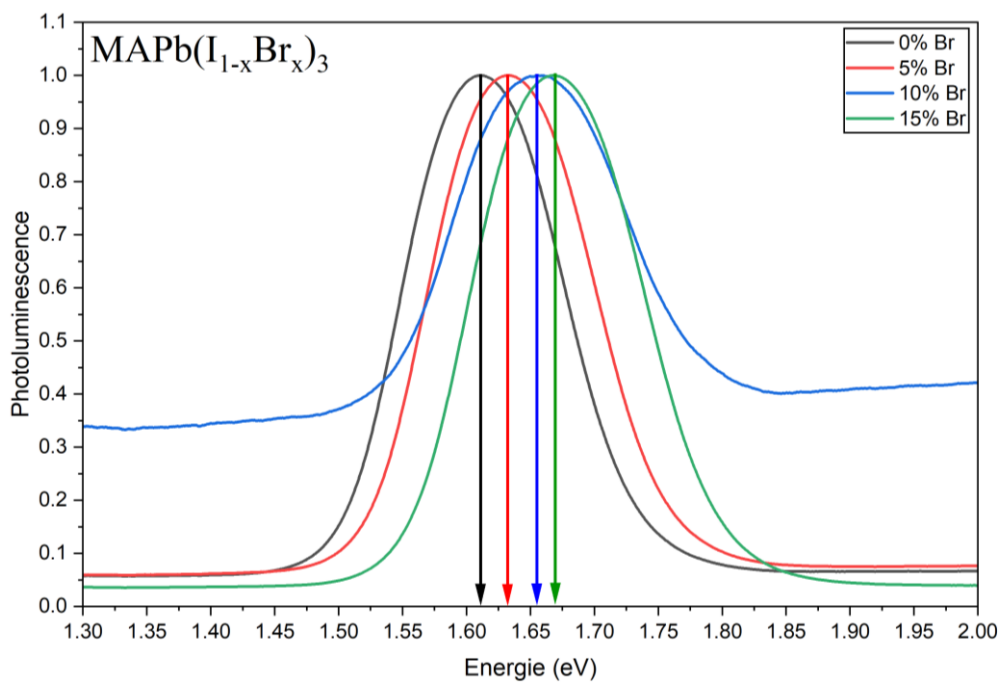
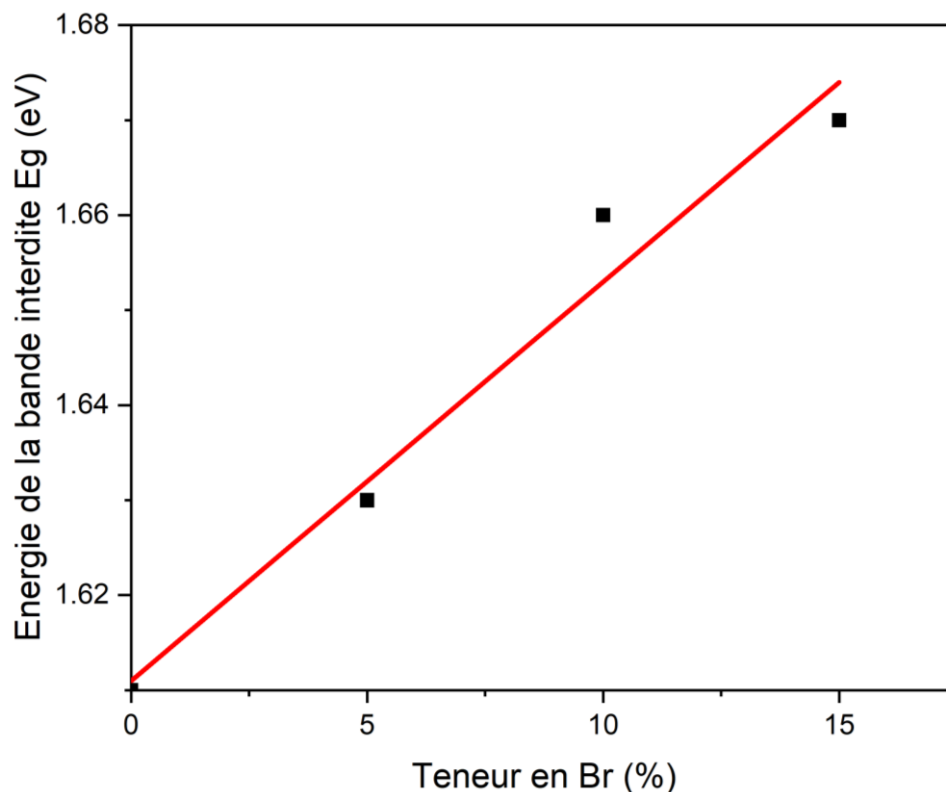


Figure 5 : Photoluminescence normalisée de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ en fonction de l'énergie

Tableau 2 : Énergie de la bande interdite de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Br (%)	Eg (eV)
0 %	1,61
5 %	1,63
10 %	1,66
15 %	1,67

La **Figure 6** montre une augmentation progressive de l'énergie de la bande interdite de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ avec la teneur en brome, traduisant l'élargissement de la bande interdite induit par la substitution partielle de I^- par Br^- .

**Figure 6 : Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction du taux de Br**

3-4. Morphologie de surface (MEB)

La **Figure 7** montre les images obtenues par MEB des couches minces de $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ pour différents contenus de Br. Ils sont continus et bien couverts, composés de grains polycristallins. On remarque que la taille moyenne des grains diminue légèrement lorsque la teneur en bromure augmente, ce phénomène pouvant être lié à des modifications de la cinétique de nucléation et de croissance lors du dépôt en solution [11]. Une morphologie plus homogène et une meilleure couverture du substrat contribuent généralement à réduire les chemins de recombinaison non radiative, ce qui explique en partie les tendances observées dans les mesures de PL [13]. Ces observations mettent en évidence l'importance d'un contrôle précis de la composition halogénée pour optimiser simultanément les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films.

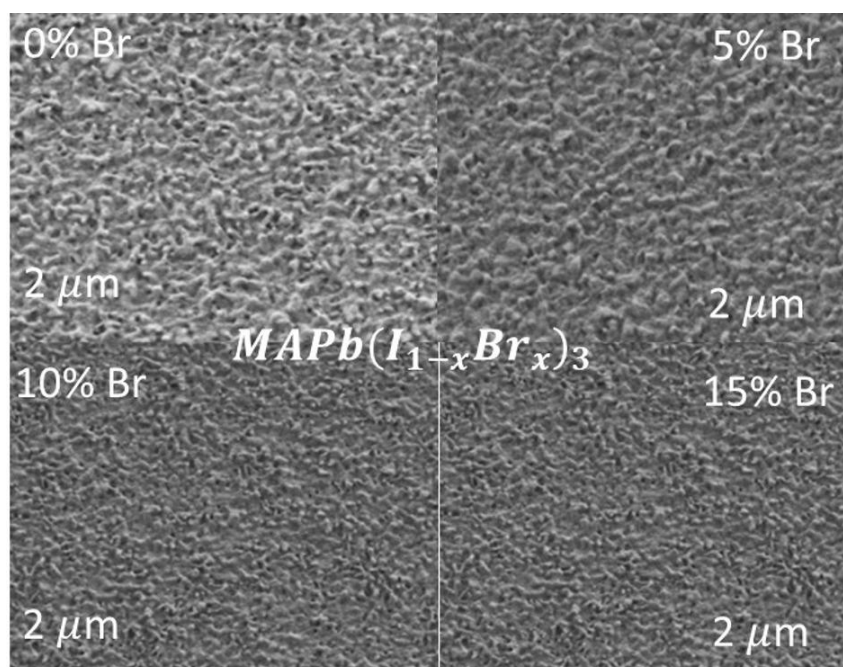


Figure 7 : *Images MEB des couches minces $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$*

4. Conclusion

Cette étude a permis de montrer comment la substitution partielle de l'iodure par le bromure influence les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches minces de $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$. Les analyses DRX ont confirmé la formation de la phase pérovskite ainsi qu'une contraction progressive du réseau cristallin lorsque la fraction de bromure augmente. Les mesures d'absorbance et de photoluminescence ont révélé une modulation contrôlée du gap optique et des caractéristiques d'émission. Par ailleurs, l'étude morphologique par MEB a mis en évidence l'impact de la composition sur la taille des grains et l'homogénéité des films. Ces résultats suggèrent que l'optimisation des paramètres de dépôt, combinée à un contrôle précis de la composition halogénée, pourrait améliorer encore la stabilité et les performances optoélectroniques de ces matériaux, ouvrant ainsi la voie à leur intégration dans des dispositifs photovoltaïques et optiques de nouvelle génération.

Déclaration de conflits d'intérêts

Les auteurs déclarent n'avoir aucun conflit d'intérêts financiers ou personnels connu susceptible d'avoir influencé les travaux présentés dans cet article.

Remerciements

Les auteurs remercient la Generalitat Valenciana pour son soutien financier à travers le projet CIBEROM 2022/03 du programme Prometeo.

Références

- [1] - A. KOJIMA, K. TESHIMA, Y. SHIRAI & T. MIYASAKA, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17) (2009) 6050 - 6051. doi.org
- [2] - N.-G. PARK, Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (15) (2013) 2423 - 2429. doi.org
- [3] - M. A. GREEN, A. HO-BAILLIE & H. J. SNAITH, The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8 (2014) 506 - 514. doi.org
- [4] - S. D. STRANKS et al., Electron–hole diffusion lengths exceeding 1 μm in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342 (2013) 341 - 344. doi.org
- [5] - Q. DONG et al., Electron–hole diffusion lengths $>175 \mu\text{m}$ in solution-grown perovskite single crystals. *Science*, 347 (2015) 967 - 970. doi.org
- [6] - L. M. HERZ, Charge-carrier dynamics in organic–inorganic metal halide perovskites. *Annual Review of Physical Chemistry*, 67 (2016) 65 - 89. doi.org
- [7] - J. H. NOH et al., Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 13 (2013) 1764 - 1769. doi.org
- [8] - G. E. EPERON et al., Formamidinium lead trihalide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 982 - 988. doi.org
- [9] - H. J. SNAITH, Perovskites : A new era for solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (2013) 3623 - 3630. doi.org
- [10] - A. AZIZ, S. GOODRICH, M. EL-SHENAWE & M. S. ISLAM, Understanding the Enhanced Stability of Bromide Substitution in Lead Iodide Perovskites. *Chemistry of Materials*, 32 (1) (2020) 33 - 44. doi.org
- [11] - W. S. YANG et al., High-performance perovskite layers. *Science*, 348 (2015) 1234 - 1237. doi.org
- [12] - H. ZHOU et al., Interface engineering of perovskite solar cells. *Science*, 345 (2014) 542 - 546. doi.org
- [13] - D. W. DE QUILETES et al., Impact of microstructure on carrier lifetime. *Science*, 348 (2015) 683 - 686. doi.org
- [14] - F. LEHMANN, S.-H. TURREN-CRUZ, A. UMMADISINGU, M. GRÄTZEL, A. HAGFELDT & L. EMSLEY, *The phase diagram of a mixed halide (Br, I) hybrid perovskite obtained by synchrotron X-ray diffraction*. RSC Advances, 9 (3) (2019) 1119 - 1126. <https://doi.org/10.1039/C8RA09398A>
- [15] - J. H. NOH, S. H. IM, J. H. HEO, T. N. MANDAL et S. I. SEOK, *Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells*. *Nano Letters*, 13 (4) (2013) 1764 - 1769
- [16] - D. J. SLOTCAVAGE et al., Light-induced phase segregation in mixed-halide perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 10962 - 10965
- [17] - S. D. STRANKS & H. J. SNAITH, Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature Nanotechnology*, 10 (5) (2015) 391 - 402. doi.org