



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**Programa de Doctorado en Diseño, Fabricación y Gestión de  
Proyectos Industriales**



**THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITAT POLITECNICA DE VALENCIA**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Préparée au *Laboratori de Tecnologica Optoelectronica i Fotovoltaica*

**Etude de stabilité des pérovskites aux  
halogénures mixtes plombate de Formamidinium  
FAPbX<sub>3</sub> avec X={ Cl,Br,I}.**

Présenté par

**TOURE Abdoulaye**

Thèse dirigée par **Pr. Bernabé Mari Soucasse**  
et co-encadrée par **Dr. Donafologo Soro**

Janvier 2024



## Remerciements

Ce modeste travail est sans doute un fruit de contribution directe ou indirecte de l'ensemble des personnes que je voudrais remercier et je présente mes excuses à toutes celles que je pourrais oublier de citer dans cette page :

En premier lieu, je tiens à remercier le **Professeur Bernabé Mari Soucasse**, Directeur scientifique de cette thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée et l'aide inestimable qui m'a permis de développer mes capacités scientifiques et de réaliser ce travail et aussi pour son dévouement dans la formation des étudiants.

Je remercie le **Docteur SORO Donafologo**, responsable du parcours Physique-Chimie à l'Ecole Normale Supérieure d'Abidjan (ENS) qui a toujours œuvré pour nous donner le goût du travail bien fait et pour tous les efforts considérables qu'il a fournis pour m'encadrer.

Un remerciement spécial au **Docteur Amal Bouich**, professeur adjoint, chercheur postdoctoral à l'Université Polytechnique de Valence, pour son soutien technique et moral, pour son assistance lors des manipulations, pour ses relectures et corrections.

Toute ma gratitude s'adresse aussi aux membres du jury qui m'honorent en acceptant de juger ce travail.

Un grand merci également aux doctorants, **Youssef Doumbia**, **Klègayéré Emmanuel Koné**, **Armel Ignace N'Guessan** et **Hasnae Chfi** qui m'ont énormément apporté tout au long de la rédaction de ce manuscrit de par nos discussions et au niveau de l'analyse des données.

Il me tient à cœur de remercier les membres de ma famille, mes parents, frères et sœurs pour leur grand soutien moral, leurs encouragements, leur patience et leur confiance. Un grand merci à mon père **M. TOURE Adama** et à ma mère, **TOE Maïmouna** pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Mes sincères remerciements et gratitude s'adressent à tous mes amis et compagnons de route, en particulier **FOUA Lou Natacha**, **TOURE Mariame**, **Adjoivi Colette**, **Lehila**, **Nourra** pour leur disponibilité, leur soutien et leurs encouragements.

A tous je vous dis un seul mot en espérant qu'il sera plus significatif que les phrases :

***MERCI..***





**Tables des Matières**

Remerciements .....	i
Tables des Matières.....	ii
Liste des abréviations et symboles .....	vi
Liste des Figures.....	vii
Liste des Tableaux .....	ix
Résumé.....	x
Abstract.....	xi
Resum .....	xii
Resumen .....	xiii

**Introduction Générale ..... 1****1. Synthèse bibliographique..... 10**

Introduction .....	10
1.1. Le réchauffement Climatique.....	10
1.2. L'énergie photovoltaïque.....	14
1.2.1. Notre Etoile.....	14
1.2.2. L'effet photovoltaïque.....	18
1.2.3. Histoire du photovoltaïque.....	19
1.2.4. Cellule solaire en silicium.....	20
1.2.5. Différentes technologies photovoltaïques.....	22
1.3 Les Pérovskites.....	24
1.3.1. Présentation des pérovskites .....	24
1.3.2. De la découverte de $\text{CaTiO}_3$ à aujourd'hui.....	26
1.3.3. Cellules solaires Pérovskites (PSC).....	27
1.3.3.1. Description.....	28
1.3.3.2. La couche active pérovskite.....	30
1.4. Pérovskite halogénée.....	33
1.4.1. Composition .....	33
1.4.1.1. Les cations organiques ou inorganiques A .....	33

---

1.4.1.2. Les cations métalliques B .....	36
1.4.1.3. Les anions halogénures X.....	37
1.4.2. Propriété optoélectronique .....	37
1.4.2.1. Propriétés optiques.....	38
1.4.2.2. Propriétés électroniques.....	39
1.4.3- Instabilité .....	40
1.4.3.1-impacte de la température.....	41
1.4.3.2- impacte de l'humidité.....	42
1.4.3.3- impacte de l'oxygène.....	43
1.4.3. Le FAPbI <sub>3</sub> pour la photovoltaïque .....	44
1.5. Encapsulation de dispositifs .....	44
Références : .....	45
<b>2- Synthèse et caractérisation des couches minces .....</b>	<b>46</b>
2.1 Produits chimiques .....	46
2.2. Spin-Coating.....	46
2.2.1. Préparation des solutions .....	47
2.2.2. Lavage des substrats.....	47
2.2.3. Dépôts par spin-coating sous air ambiant .....	48
2.3. Techniques de caractérisation.....	49
2.3.1. Analyse par DRX .....	49
2.3.2. Mesure d'absorption et de Photoluminescence.....	51
2.3.4. Microscope électronique à balayage MEB .....	54
2.3.5. Microscopie électronique à transmission (MET).....	55
Références : .....	56
<b>3- Caractérisation opto-électronique des pérovskites au halogénures mixtes plombâtes de formamidinium.....</b>	<b>57</b>
3.1 Introduction .....	57

3.2 Matériels et méthodologie .....	58
3.2.1- Produits chimiques et réactifs .....	58
3.2.2- Instruments de caractérisation .....	58
3.2.3- Méthode de préparation des échantillons .....	59
3.3- Résultats et discussion .....	60
3.3.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	60
3.3.2. Analyses structurales.....	62
3.3.2.1 Analyses structurales par DRX.....	62
3.3.2.2 Morfogie de surface .....	65
3.3.3 UV- Visible et photoluminescence.....	66
3.4. Etude de dégradation .....	68
3.5. Conclusion.....	72
Références : .....	72
<b>4- Optimisation des propriétés optoélectroniques et structurales du matériau pérovskite à l'halogénure mixte FAPbBr<sub>2</sub>I par le dopage au bismuth.....</b>	<b>73</b>
4.1. Introduction .....	73
4.2. Matériels et méthodologie .....	73
4.2.1. Matériels.....	73
4.2.2. Synthèse des couches minces.....	74
4.2.3. Techniques de caractérisation .....	75
4.3. Résultats et Discussions .....	75
4.3.1. Analyses structurales par DRX .....	75
4.3.2. Analyse d'absorbance et de photoluminescence .....	78
4.3.3. Etude de dégradation.....	83
4.4. Conclusion.....	87
Références : .....	88
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>89</b>

---

## Liste des abréviations et symboles

**AM** : Aire Masse ou Masse d'Air

**AIE** : Agence International de l'Energie

**BC** : Bande de Conduction

**BV** : Bande de Valence

**c-Si** : Silicium Cristallin

**CFC** : Chlorofluorocarbure

**COD** : Crystallography Open Database

**CIGS** : Séléniure de Cuivre d'Indium et de Gallium

**CZTS** : Sulfure de Cuivre d'Etain et de Zinc

**DMF** : Diméthylformamide

**DMSO** : diméthylsulfoxyde

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**DSSC** : les pigments photosensibles (Dye-Sensitized Solar Cells)

**ETL** : Electron Transfer Layer (couche de Transport des électrons)

**FAPi** : Iodure Plombate de Formamidinium

**FTO** : Oxyde d'étain dopé au Fluor

**FWHM** : la largeur à mi-hauteur

**GIEC** : Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

**Gtep** : Milliards de tonnes équivalent pétrole

**HTL** : Hole Transport Layer (couche de Transport des trous)

**MAPI** : Iodure Plombate de Méthilamonium

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage

**MET** : Microscope Electronique à Transmission

**PCE** : Rendement de Conversion

**PDF** : Powder Diffraction File (Fichier des diffractions sur poudre)

**PSC** : Cellule Solaire Pérovskite

**STC** : Stadart Test Conditions

*t* : *facteur de tolérance de Goldschmidt*

$\mu$  : facteur octaédrique

## Liste des Figures

<b>Figure 0.1</b> : Consommation mondiale d'énergie primaire par énergie : .....	1
<b>Figure 0.2</b> : Distribution de Part d'énergie renouvelable dans la production d'électricité par source .....	2
<b>Figure 0.3</b> : Evolution du rendement des cellules solaires au pérovskite organométallique ....	5
<b>Figure 0.4</b> : Evolution du rayon ionique du pérovskite MAPbX <sub>3</sub> en fonction de la nature de l'halogène X.....	7
<b>Figure 1.1</b> : Emission cumulée de CO <sub>2</sub> dans le monde depuis 1750.....	11
<b>Figure 1.2</b> : <b>(a)</b> Photographie du soleil, Prise le 22/10/2021 à 16 : 09 : 06. <b>(b)</b> Espace théorique pour répondre à la demande en électricité du monde, de l'Europe et de l'Allemagne.....	14
<b>Figure 1.3</b> : Trajectoire des rayons de lumière en fonction de l'angle de pénétration dans l'atmosphère terrestre.....	15
<b>Figure 1.4</b> : Distribution spectrale solaire avant et après la traversée de l'atmosphère .....	16
<b>Figure 1.5</b> : Carte mondiale de l'Irradiation Normale Directe (en kWh/m <sup>2</sup> ).....	17
<b>Figure 1.6</b> : Schéma d'une jonction PN. Cellule solaire à base de silicium .....	20
<b>Figure 1.7</b> : <b>(a)</b> Four à arc chauffé à plus de 250°C, <b>(b)</b> Lingots de silicium purifié à 99,99%.....	21
<b>Figure 1.8</b> : Différentes technologies photovoltaïques classées par génération .....	23
<b>Figure 1.9</b> : l'évolution des meilleurs rendements des cellules solaires en laboratoire depuis le début de l'énergie photovoltaïque jusqu'à nos jours pour les différentes générations.....	24
<b>Figure 1.10</b> : <b>(a)</b> structure cristalline du Titanate de Calcium. <b>(b)</b> Photographie du Minéral pérovskite CaTiO <sub>3</sub> .....	25
<b>Figure 1.11</b> : <b>(a)</b> Structure typique d'une cellule solaire en pérovskite. <b>(b)</b> La topographie réalisée avec le microscope électronique à balayage MEB d'une cellule à pérovskite de type verre/FTO/TiO <sub>2</sub> /Pérovskite/Spiro-OMeTAD/Au. ....	28
<b>Figure 1.12</b> : Principe d'une cellule solaire en pérovskite. ....	29
<b>Figure 1.13</b> : Les 3 structures cristallines possibles de la MAPI : <b>(a)</b> cubique, <b>(b)</b> tétragonale et <b>(c)</b> orthorhombique.....	30
<b>Figure 1.14</b> : Le facteur de tolérance et octaédrique pour différents composés pérovskites. .	32

<b>Figure 1.15</b> : Transition de phase entre les systèmes cristallins des pérovskites $ABX_3$ .....	32
<b>Figure 1.16</b> : (a) Structure cristalline de la pérovskite hybride $MAPbI_3$ dans la phase cubique. (b) Schéma de deux réorientation possibles du cation $CH_3NH_3^+$ .....	34
<b>Figure 1.17</b> : Schéma illustrant l'absorption optique des absorbeurs employés dans les différentes technologies photovoltaïques .....	38
<b>Figure 2.1</b> : (a) substrat en verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). (b) L'ultrason, peut monter la température jusqu'à $70^\circ C$ pour optimiser le nettoyage. (c) Appareil à UV-ozone.....	48
<b>Figure 2.2</b> : Spin coater. ....	49
<b>Figure 2.3</b> : Principe de diffraction de rayons X sur un réseau cristallographique .....	50
<b>Figure 2.4</b> : Diffractomètre à rayon X automatique .....	51
<b>Figure 2.5</b> : principe de mesure de l'absorbance par un spectrophotomètre. ....	52
<b>Figure 2.6</b> : Spectroscopie UV-Visible .....	53
<b>Figure 2.7</b> : Le microscope électronique à balayage (MEB).....	54
<b>Figure 2.8</b> : Microscopie électronique à transmission (MET) .....	55
<b>Figure 3.1</b> : Comparaison du rendement de conversion de puissance (PCE) des cellules $FAPbI_3$ et $MAPbI_3$ depuis 2009.....	57
<b>Figure 3.2</b> : Fines couches de $FAPbX_3$ où $X_3 = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I \text{ et } Cl_2Br\}$ synthétisé avec la technique à faible de coût du spin coating. ....	59
<b>Figure 3.3</b> : Valeurs des facteurs de tolérance pour les différents $FAPbX_3$ où $X_3 = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I \text{ et } Cl_2Br\}$ .....	61
<b>Figure 3.4</b> : Analyse des diffractogramme des différentes couches minces de pérovskite $FAPbX_3$ où $X_3 = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I \text{ et } Cl_2Br\}$ pérovskite films .....	63
<b>Figure 3.5</b> : Largeurs à la moitié du maximum (FWHM) et tailles des cristaux pour les cinq échantillons de $FAPbX_3$ .....	64
<b>Figure 3.6</b> : Images MEB pour les différentes couches de $FAPbX_3$ .....	65
<b>Figure 3.7</b> : (a) spectres d'absorption uv-visible des différentes couches de $FAPbX_3$ , (b) band gap estimée pour les différentes couches. ....	66
<b>Figure 3.8</b> : (a) Photoluminescence des couches minces $FAPbX$ . (b) Photoluminescence normalisée. ....	67

<b>Figure 3.9 :</b> Mécanisme de dégradation et photographies des couches fraiche et agées après trois (3) semaines de conservation à l'ombre et à 50% d'humidité .....	68
<b>Figure 3.10 :</b> Images MEB des surfaces dégradés des differentes couches de pérovskites après trois semaines de conservation dans un environnement sombre avec 50% d'humidité.....	69
<b>Figure 3.11 :</b> Comparaison de l'absorption des differentes couches avant et après leur vieillissement .....	70
<b>Figure 3.12 :</b> images TEM des couches de FAPbBr <sub>2</sub> I fraiches et agées avec differents grossissements. ....	71
<b>Figure 4.1 :</b> Processus de synthèse des couches minces de FAPb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> où x = {0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9, et 1} .....	74
<b>Figure 4.2 :</b> Analyse des diffractogramme des differntes couches minces de perovskite FAPb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> .....	76
<b>Figure 4.3 :</b> Tailles des grains en fonction de la quantité de Bismuth des couches de FA <sub>3</sub> Pb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> .....	77
<b>Figure 4.4 :</b> (a) Spectre d'absorption des couches minces de FA <sub>3</sub> Pb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> . (b) Estimation des band gap des couche minces de FA <sub>3</sub> Pb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> . ....	79
<b>Figure 4.5 :</b> (a) Photoluminescence (PL) des couches minces de FA <sub>3</sub> Pb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> . (b) Photoluminescance normalisée. ....	80
<b>Figure 4.6 :</b> Valeurs de band gap des couche de FA <sub>3</sub> Pb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> en fonction de la quantité de Bismuth estimé par mesure d'absorption (trait noir) et par mesure de photoluminescence (trait rouge).....	80
<b>Figure 4.7 :</b> Mécanisme de dégradation et photographies des couches fraiche et agées après trois (3) semaines de conservation à l'ombre et à 50% d'humidité .....	83
<b>Figure 4.8 :</b> Comparaison des diffractogrammes des couches minces FA <sub>3</sub> Pb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> fraiches et vieilles de 3 semaines. ....	85
<b>Figure 4.9 :</b> Images MEB des surfaces dégradés des differentes couches de pérovskites après trois semaines de conservation dans un environnement sombre avec 50% d'humidité.....	86
<b>Figure 4.10 :</b> Comparaison de l'absorption des differentes couches minces de FA <sub>3</sub> Pb <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>x</sub> Br <sub>6</sub> I <sub>3</sub> avant et après leur vieillissement .....	87

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Prévision du système cristallin probable adapté par un pérovskite grâce au calcul de son facteur de tolérance de Goldsmith. ....	31
<b>Tableau 2.1</b> : Liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse des couches minces. Tous les produits sont purs à 99,9%. ....	46
<b>Tableau 3.1</b> : Rayons ioniques effectifs de Shannon-Prewitt ( $r_{eff}$ ) de $FA^+$ , $Pb_2^+$ et des halogène $X = (I, Br, Cl)$ .....	60
<b>Tableau 3.2</b> : facteur de tolérance $t$ , facteur octaédrique $\mu$ , et les rayons équivalents effectifs $r_X$ pour les $FAPbX_3$ où $X_3 = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I \text{ et } Cl_2Br\}$ .....	61
<b>Tableau 3.3</b> : La taille des cristaux, la déformation effective et la densité de dislocation des couches minces de $FAPbX_3$ .....	65
<b>Tableau 3.4</b> : Résumé des band gap des différentes couches de $FAPbX_3$ estimée par mesure d'absorption et de photoluminescence. ....	67
<b>Tableau 4.1</b> : La taille des cristaux, la déformation effective et la densité de dislocation des couches minces de $FA_3Pb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$ où $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 \text{ et } 1\}$ .....	78
<b>Tableau 4.2</b> : Propriétés optiques des couches minces de $FA_3Pb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$ où $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 \text{ et } 1\}$ .....	81

## Résumé

L'énergie photovoltaïque se présente comme une solution primordiale dans la lutte contre le réchauffement climatique. Malgré la maturité et la fiabilité de la technologie des cellules en silicium cristallin, les défis liés à la purification énergivore du silicium restent un obstacle coûteux. Dans cette optique, les pérovskites halogénées, notamment le  $FAPbI_3$ , se profilent comme des alternatives prometteuses au silicium en raison de leur capacité à être synthétisées à faible coût à température ambiante, tout en présentant des propriétés optiques et électroniques attractives. Cependant, l'instabilité des pérovskites en contact avec l'air ambiant constitue un obstacle majeur à leur utilisation comme couche absorbante. Pour surmonter ce défi, une approche a consisté à modifier la composition chimique des pérovskites en utilisant la technique du spin-coating. L'étude a révélé que les pérovskites mixtes contenant de l'iodure ( $I$ ) et du brome ( $Br$ ), tels que le  $FAPbI_2Br$  et le  $FAPbBr_2I$ , offrent un compromis intéressant entre stabilité et bande interdite. Contrairement au  $FAPbI_3$ , qui perd ses propriétés optiques après un certain temps en conditions ambiantes, ces pérovskites mixtes conservent leur capacité d'absorption dans le visible même après vieillissement. De plus, le  $FAPbBr_2I$  s'est avéré environ trois fois plus photoluminescent que le  $FAPbI_3$ , suggérant une conversion plus efficace des photons absorbés en paires électron-trou, ce qui en fait un candidat attractif pour les applications photovoltaïques. Cependant, il convient de noter que le  $FAPbBr_2I$  présente un gap énergétique trop large pour de telles applications. Pour remédier à cette limitation, le dopage du  $FAPbBr_2I$  avec du bismuth a été étudié, montrant une réduction significative du gap énergétique avec l'augmentation de la concentration en bismuth. Néanmoins, il a été observé que les photons émis par photoluminescence avaient une énergie supérieure à celle des photons absorbés, ce qui pourrait être dû à la dissipation de la chaleur dans le réseau cristallin. Ce décalage anti-Stokes nécessite une enquête plus approfondie.

## Abstract

Photovoltaic energy emerges as a crucial solution in the fight against climate change. Despite the maturity and reliability of crystalline silicon cell technology, challenges related to the energy-intensive purification of silicon remain a costly barrier. In this context, halide perovskites, especially  $FAPbI_3$ , are emerging as promising alternatives to silicon due to their ability to be synthesized cost-effectively at room temperature while exhibiting attractive optical and electronic properties. However, the instability of perovskites in contact with ambient air poses a major obstacle to their use as an absorbing layer. To overcome this challenge, one approach has been to modify the chemical composition of perovskites using the spin-coating technique. The study revealed that mixed perovskites containing iodide (*I*) and bromide (*Br*), such as  $FAPbI_2Br$  and  $FAPbBr_2I$ , offer an interesting compromise between stability and bandgap. Unlike  $FAPbI_3$ , which loses its optical properties after some time under ambient conditions, these mixed perovskites retain their absorption capacity in the visible range even after aging. Furthermore,  $FAPbBr_2I$  was found to be approximately three times more photoluminescent than  $FAPbI_3$ , suggesting a more efficient conversion of absorbed photons into electron-hole pairs, making it an attractive candidate for photovoltaic applications. However, it is worth noting that  $FAPbBr_2I$  has a wider energy gap than ideal for such applications. To address this limitation, doping  $FAPbBr_2I$  with bismuth was studied, showing a significant reduction in the energy gap with increasing bismuth concentration. Nevertheless, it was observed that the photons emitted by photoluminescence had higher energy than those absorbed, which could be due to heat dissipation in the crystal lattice. This anti-Stokes shift requires further investigation.

## Resum

L'energia fotovoltaica es presenta com una solució clau en la lluita contra l'escalfament global. Malgrat la maduresa i la fiabilitat de la tecnologia cel·lular de silici cristal·lí, els reptes de la purificació de silici intensiva en energia continuen sent un obstacle costós. Tenint això en compte, els perovskites halogenats, especialment  $FAPbI_3$ , estan sorgint com a alternatives prometedores al silici a causa de la seva capacitat de sintetitzar-se a baix cost a temperatura ambient, mantenint propietats òptiques i electròniques atractives. Tanmateix, la inestabilitat dels perovskites en contacte amb l'aire ambient constitueix un obstacle important per al seu ús com a capa absorbent. Per superar aquest repte, un enfocament era modificar la composició química dels perovskites mitjançant la tècnica de recobriment de gir. L'estudi va revelar que els perovskites mixtes que contenen iodur ( $I$ ) i brom ( $Br$ ), com  $FAPbI_2Br$  i  $FAPbBr_2I$ , ofereixen un compromís interessant entre l'estabilitat i la bretxa de bandes. A diferència de  $FAPbI_3$ , que perd les seves propietats òptiques després d'un cert temps en condicions ambientals, aquests perovskites mixtes conserven la seva capacitat d'absorció en el visible fins i tot després de l'envelliment. A més, es va trobar que  $FAPbBr_2I$  era aproximadament tres vegades més fotoluminescent que  $FAPbI_3$ , cosa que suggereix una conversió més eficient de fotons absorbits en parells de forats d'electrons i, això el converteix en un candidat atractiu per a aplicacions fotovoltaïques. Tot i això, cal assenyalar que  $FAPbBr_2I$  té una bretxa energètica més àmplia que ideal per a aquestes aplicacions. Per superar aquesta limitació, es va estudiar el dopatge de  $FAPbBr_2I$  amb bismut, mostrant una reducció significativa de la bretxa energètica amb l'augment de la concentració de bismuth. No obstant això, s'ha observat que els fotons emesos per fotoluminescència tenen una energia superior a la dels fotons absorbits i, això es podria deure a la dissipació de la calor a la gelosia del cristall. Aquest retard anti-Stokes requereix més investigacions.

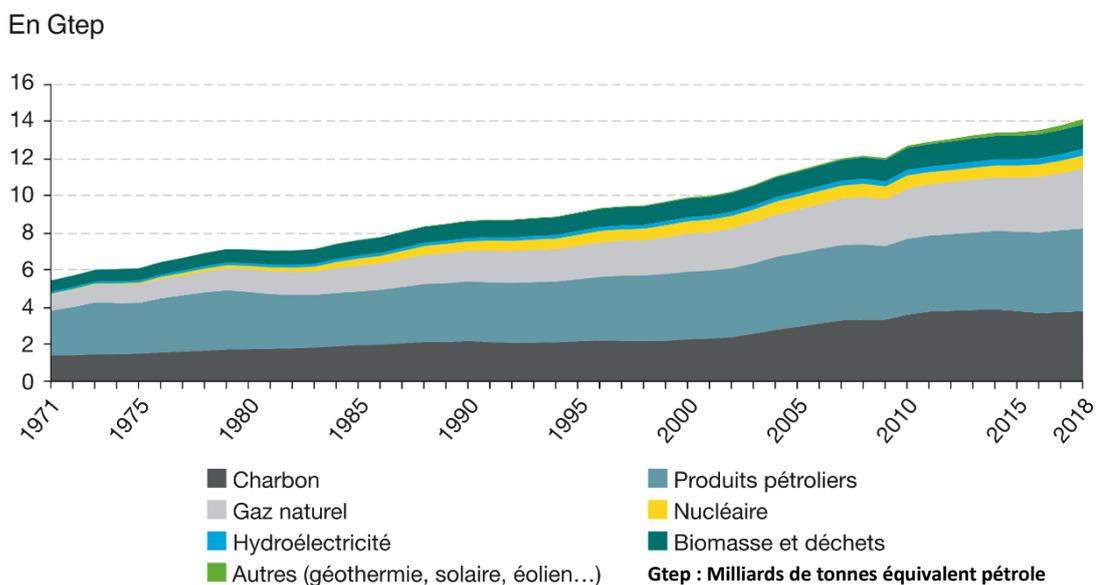
## Resumen

La energía fotovoltaica se presenta como una solución clave en la lucha contra el calentamiento global. A pesar de la madurez y confiabilidad de la tecnología de células de silicio cristalino, los desafíos de la purificación de silicio intensiva en energía siguen siendo un obstáculo costoso. Con esto en mente, las perovskitas halogenadas, especialmente  $FAPbI_3$ , están emergiendo como alternativas prometedoras al silicio debido a su capacidad de ser sintetizadas a bajo costo a temperatura ambiente, aunque tiene propiedades ópticas y electrónicas atractivas. Sin embargo, la inestabilidad de las perovskitas en contacto con el aire ambiente constituye un obstáculo importante para su uso como capa absorbente. Para superar este desafío, un enfoque fue modificar la composición química de las perovskitas utilizando la técnica de recubrimiento por centrifugación. El estudio reveló que las perovskitas mixtas que contienen yoduro ( $I$ ) y bromo ( $Br$ ), como  $FAPbI_2Br$  y  $FAPbBr_2I$ , ofrecen un compromiso interesante entre la estabilidad y la brecha de banda. A diferencia de  $FAPbI_3$ , que pierde sus propiedades ópticas después de un cierto tiempo en condiciones ambientales, estas perovskitas mixtas conservan su capacidad de absorción en el visible incluso después del envejecimiento. Además, se encontró que  $FAPbBr_2I$  era aproximadamente tres veces más fotoluminiscente que  $FAPbI_3$ , lo que sugiere una conversión más eficiente de los fotones absorbidos en pares electrón-agujero, y, esto lo convierte en un candidato atractivo para aplicaciones fotovoltaicas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que  $FAPbBr_2I$  tiene una brecha de energía más amplia que la ideal para tales aplicaciones. Para superar esta limitación, se estudió el dopaje de  $FAPbBr_2I$  con bismuto, mostrando una reducción significativa de la brecha energética con el aumento de la concentración de bismuto. Sin embargo, se ha observado que los fotones emitidos por la fotoluminiscencia tienen una energía superior a la de los fotones absorbidos, y, esto podría deberse a la disipación de calor en la red cristalina. Este retraso anti-Stokes requiere más investigación.



## Introduction Générale

Le monde hautement mécanisé d'aujourd'hui demande une grande quantité d'énergie. Que ce soit pour se déplacer, cuisiner, faire fonctionner des usines, réchauffer ou rafraîchir une maison, nous avons besoin d'énergie. La croissance démographique et la dépendance de l'humanité aux machines impliquent une forte demande d'énergie qui semble continuée d'augmenter tendanciellement. En 2005, la demande de l'humanité en ressources vivantes, son empreinte écologique, dépassait la capacité de régénération de la planète d'environ 30%. C'est-à-dire qu'en 2005 l'humanité utilisait déjà autant de ressource écologique que si nous vivions sur 1,3 planète terre [1-4]. En 2021 cette estimation s'élevait à environ 1,7 Terre [5]. Cette situation de dépassement écologique est en grande partie due à la production d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz) qui restent indispensables pour assurer les transports, la production d'électricité, le chauffage, ... [6-10]. Mais elles sont la cause principale du réchauffement climatique [11-15].

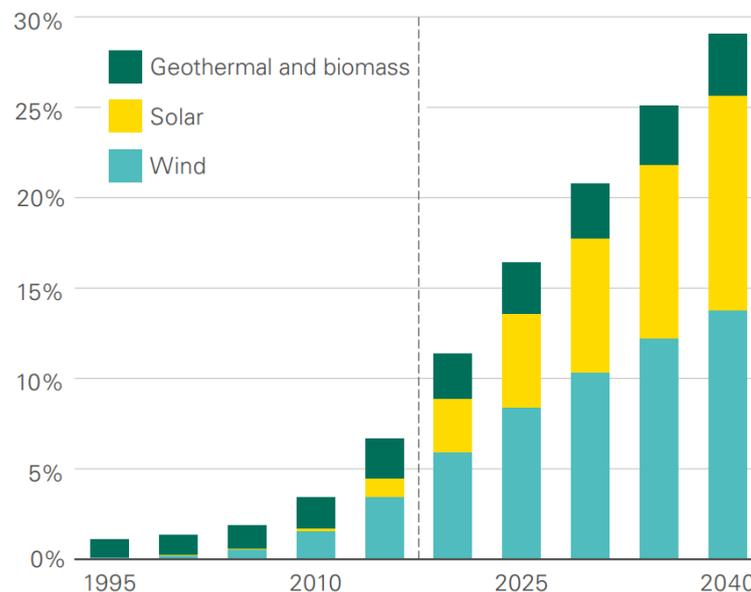


**Figure 0.1 :** Consommation mondiale d'énergie primaire par énergie : Les énergies fossiles dominent largement le mix énergétique primaire mondial en 2018 (81 %), même si leur part a légèrement reculé depuis 1978 (- 4 Gtep). Sur toute cette période, produits pétroliers (31 % en 2018), puis charbon et gaz naturel (27 % et 23 %) sont restés, dans cet ordre, les trois premières sources d'approvisionnement. En 40 ans, la part des produits pétroliers a diminué de 14 Gtep, alors que celles du gaz naturel et du charbon progressaient respectivement de 7 et 3 Gtep[16].

L'utilisation croissante de l'énergie renouvelable est essentielle pour faire face aux défis du changement climatique, réduire les émissions de gaz à effet de serre et limiter la dépendance aux énergies fossiles non renouvelables [16].

Les technologies liées aux énergies renouvelables ont considérablement progressé ces dernières années, rendant ces sources d'énergie de plus en plus compétitives par rapport aux combustibles fossiles sur le plan économique [17-20].

Avec l'éolienne, l'Energie solaire photovoltaïque est la plus répandue des technologies énergétiques à faible émission de carbone et à mesure qu'elle se développe les coûts d'installations diminuent [21]. La capacité installée cumulée à la fin de l'année 2019 s'élevait à environ 627 GW au niveau mondial [22]. Selon l'agence internationale de l'Energie (AIE), le solaire est en passe d'établir des nouveaux records de déploiement mondial [23]. La production photovoltaïque a augmenté de 22% en 2019 et a représenté la deuxième plus grande croissance de production d'Energie renouvelable légèrement derrière l'éolien et devant l'hydroélectricité.



**Figure 0.2** : Distribution de Part d'énergie renouvelable dans la production d'électricité par source [63].

A échelle mondial, la Chine est le premier consommateur d'Énergie solaire. En 2019, le pays avait installé 205 *GW* de panneaux solaires et généré 223.8 *TWh* d'électricité [24-25]. Les USA avait la deuxième plus grande capacité solaire installé avec 76 *GW* et produit 93.1 *TWh*. Cependant, au cours de la présente décennie les installations Américaines devraient atteindre environs 419 *GW* car le pays accélère ses efforts en matière d'Énergie propre et tente de décarboniser totalement sont système électrique d'ici 2035 [26].

En ce qui concerne les panneaux solaires, le silicium cristallin (*c-Si*) est le matériau le plus largement utilisé pour convertir l'énergie solaire en électricité. Les panneaux solaires en *c-Si* présentent un excellent rendement énergétique, une durée de vie relativement longue et une faible dégradation au fil du temps. Les avantages de la filière *c-Si* sont nombreux et significatifs. Le silicium est le deuxième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre, ce qui signifie qu'il est largement disponible et économiquement viable à exploiter. Cette abondance garantit une sécurité d'approvisionnement pour les industries qui dépendent de ce matériau. De plus, le processus de production du silicium métallurgique, utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs, est relativement mature, ce qui en fait une option bien établie et fiable. Par ailleurs, le silicium est recyclable, ce qui permet de réduire l'empreinte environnementale de cette filière. Le recyclage du silicium peut contribuer à réduire la demande de matières premières vierges et à minimiser la quantité de déchets électroniques, un problème croissant dans notre société de consommation. Cependant, malgré ses avantages indéniables, la filière *c-Si* présente également certaines limites. La production de silicium métallurgique est énergivore et émet des quantités importantes de gaz à effet de serre, contribuant ainsi au changement climatique. Pour maintenir la viabilité de cette filière à long terme, il est essentiel de développer des procédés de production plus écologiques et économes en énergie. Bien que le *c-Si* soit performant, il a des limitations techniques. Par exemple, son rendement énergétique atteint un plateau et il nécessite une surface relativement importante pour produire des quantités d'électricité significatives. Cela peut limiter

son déploiement dans des régions où l'espace est restreint. De plus, l'extraction de silicium à partir de la silice nécessite des processus industriels complexes qui peuvent avoir des impacts environnementaux et sociaux, notamment en termes de pollution de l'eau et de destruction des écosystèmes locaux. Une autre limite à prendre en compte est la dépendance croissante de nombreuses industries à l'égard du silicium, en particulier pour les semi-conducteurs. Des pénuries de silicium pourraient avoir des répercussions importantes sur les secteurs technologiques et électroniques, ce qui souligne l'importance de diversifier les sources de matériaux et d'explorer des alternatives [27-33].

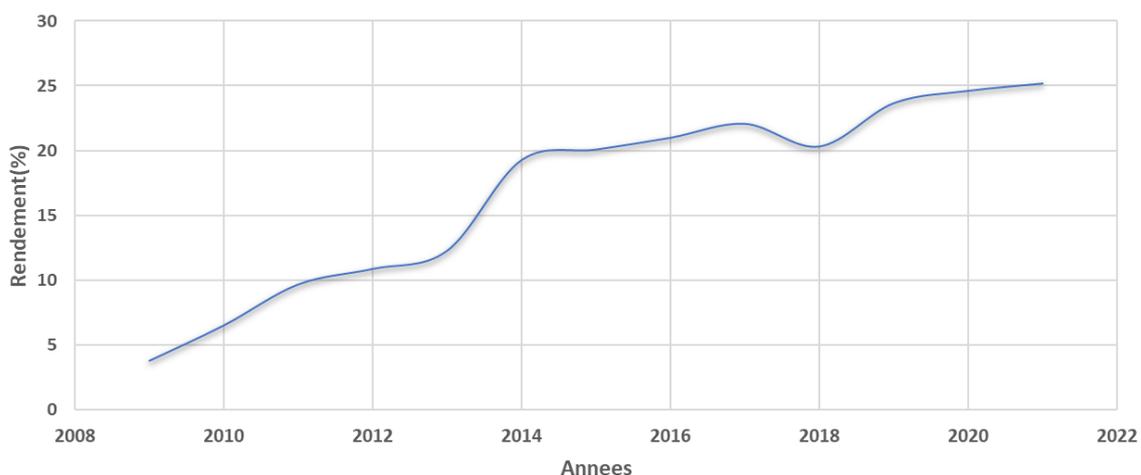
Comme alternatives, De nouvelles générations de matériaux ont vu le jour, tel que : le tellure de cadmium ( $CdTe$ ) [34,35], le sélénure de cuivre d'indium et de gallium ( $CIGS$ ) ( $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ ) [36-38], les pigments photosensibles (dye-sensitized solar cells ou  $DSSC$ ) [39]. Mais le cadmium ( $Cd$ ), le tellure ( $Te$ ), l'indium ( $In$ ) et le gallium ( $Ga$ ) des  $CIGS$  et du  $CdTe$  sont des éléments trop rares et donc chers ; aussi le  $Cd$  et le  $Te$  sont hautement toxique. De plus les  $DSSC$  ont de faibles coefficients d'absorption, des bandes d'absorption trop étroite et un problème majeur de stabilité [40]. La technologie photovoltaïque apporte de l'espoir pour résoudre de nombreux problèmes écologiques, mais aucune cellule solaire n'a encore répondu aux exigences de viabilité d'une production industrielle avec un rendement élevé et un faible coût de production.

Mais la terre regorge de ressources insoupçonnées. Tels les chercheurs d'or ou de diamant, les chercheurs sont sans cesse à la recherche de nouveaux types de matériaux précieux qui pourraient changer notre environnement de vie. Comme matériaux précieux, une nouveauté est à l'ordre du jour : les pérovskites halogénées, très prometteuses pour l'énergie solaire.

Dans le domaine de la recherche sur l'énergie photovoltaïque, les matériaux pérovskites de formule générale  $ABX_3$  où  $A = \{\text{formamidinium (FA), méthylamonium (MA), Rb, Cs}\}$ ;  $B = \{Pb, Sn\}$  et  $X = \{Cl, Br, I\}$  sont devenus de l'or noir . La

pérovskite est un matériau attrayant en raison de sa facilité incroyable de synthèse peu coûteuse, de sa bonne conductivité des porteurs de charge, de l'absorption de la lumière dans l'UV-visible, et de leur facilité d'intégration dans une architecture photovoltaïque. Le défi crucial de ces cellules solaires à base de pérovskites (*PSC*) est leur industrialisation, mais il y a certains inconvénients qui doivent être surmontés pour atteindre cet objectif, tels que la dégradation sous humidité et à basse température [41-44].

Les matériaux pérovskites ont des caractéristiques exceptionnelles, notamment la grande mobilité des porteurs, la plage d'absorption spectrale réglable, les grandes longueurs de diffusion, ainsi que la simplicité et le coût abordable de la fabrication. Ces caractéristiques classent les pérovskites parmi les matériaux optoélectroniques les plus exceptionnels et compétitifs pour les applications photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les photodétecteurs, lasers et plus. De plus, leur polyvalence dans l'architecture des appareils et leur capacité à réaliser des dispositifs à performances relativement élevées via diverses techniques de traitement font de la pérovskite un matériau très prometteur pour diverses applications pratiques.



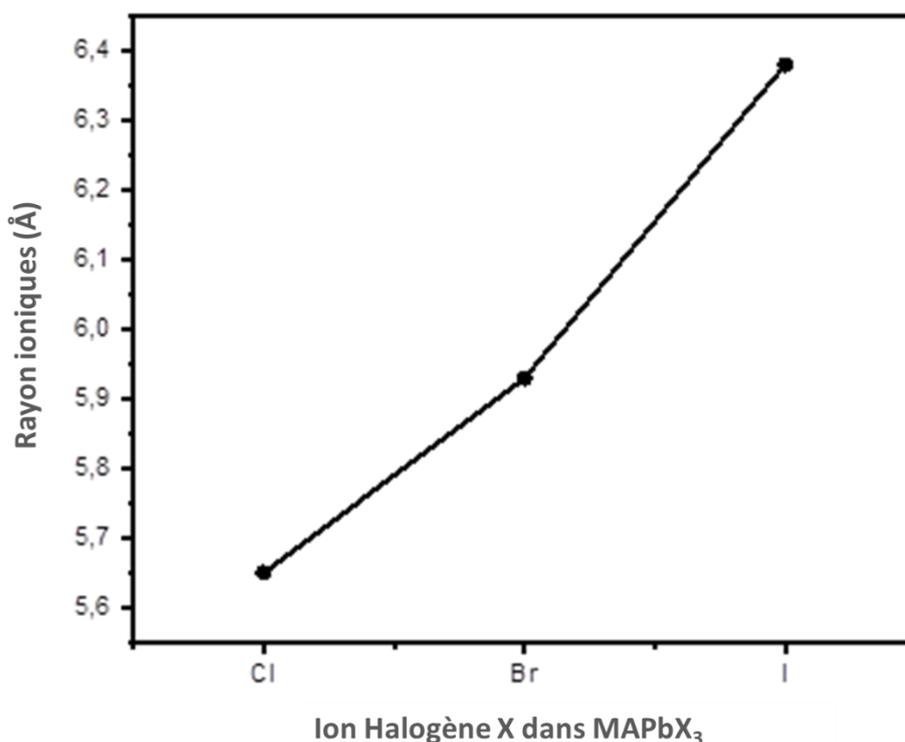
**Figure 0.3 :** Evolution du rendement des cellules solaires au pérovskite organométallique depuis 2009 [46-48].

La montée en puissance de la pérovskite hybride a étonné la communauté photovoltaïque avec ses performances remarquables et ses progrès rapides au cours

des cinq dernières années. Ce matériau extraordinaire a connu un développement sans précédent, atteignant 25% d'efficacité de conversion d'énergie dans les dispositifs photovoltaïques [45].

Depuis le début des recherches sur les Pérovskites hybrides halogénées, le matériau de formule  $CH_3NH_3PbI_3$ , connu aussi sous le nom de *MAPI*, a été le plus couramment étudié [49-56]. Dans cette structure, le cation organique est le méthylammonium  $CH_3NH_3^+$  (*MA*). La *MAPI* a montré être un excellent absorbeur dans les cellules solaires grâce à ses propriétés optiques et électriques. Dans ce matériau, le cation *MA* ne contribue pas directement à la modification de ses propriétés, qui sont plutôt pilotées par la liaison *Pb-I*. La *MAPI* possède une mobilité élevée des porteurs de charges. En outre, sa propriété de ferroélectricité intrinsèque améliore la séparation des charges. Après photo excitation de la *MAPI*, des excitons sont générés et se dissocient très rapidement (quelques picosecondes) en porteurs libres grâce à leur faible énergie de liaison. Elle a une énergie de gap  $E_g=1,55 eV$ , assez adaptée pour les applications photovoltaïques. Son absorption optique dépend de l'halogénure utilisé et  $E_g$  décroît avec l'électronégativité des anions ainsi qu'avec la différence d'électronégativité entre le cation métallique et l'anion. Les matériaux à faible  $E_g$  sont obtenus par insertion de l'iode, tandis que ceux à plus grande  $E_g$  sont obtenus par insertion de brome et passe à  $2,2 eV$  pour la *MAPbBr<sub>3</sub>* [38]. Il est possible alors de moduler ce gap en introduisant un mix d'halogénures (*I* et *Br* ou *Cl* et *Br*) pour élargir l'absorption sur tout le spectre solaire. L'absorption de *MAPbI<sub>3</sub>* débute vers  $800 nm$  tandis que celle de *MAPbBr<sub>3</sub>* est décalée jusqu'à  $550 nm$ .

De plus, les paramètres de maille du réseau cristallin dépendent fortement de la taille de ces ions halogènes. Comme l'illustre la Figure 0.4, les rayons ioniques augmentent d'une manière linéaire avec les numéros atomiques, ce qui affecte les paramètres de maille de la Pérovskite *MAPbX<sub>3</sub>*. Néanmoins, il faut noter que la structure Pérovskite avec un mix d'iode et de chlore est difficile à obtenir, étant donné qu'il est difficile d'incorporer le *Cl* dans l'octaèdre  $PbI_6$  [57,58].



**Figure 0.4 :** Evolution du rayon ionique du pérovskite  $MAPbX_3$  en fonction de la nature de l'halogène  $X$

La pérovskite  $MAPI$  peut aussi changer de structure cristallographique en fonction de la température. Il existe deux transitions de phase, conduisant à trois modifications structurales distinctes : la phase  $\gamma$  à basse température, la phase  $\beta$  à température intermédiaire et la phase  $\alpha$  à haute température. La  $MAPI$  cristallise dans une structure orthorhombique ( $\beta$ ) à température ambiante. En dessous de 162 K, cristallise dans une structure tétragonale ( $\gamma$ ) et subit une transition de phase tétragonale-cubique ( $\alpha$ ) vers 327 K [59,60].

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à une autre Pérovskite aussi intensivement étudiée, la  $FAPI$ , obtenu en remplaçant le  $MA$  par un autre cation monovalent, le formamidinium  $HC(NH_2)_2^+$  ( $FA$ ) pour former la Pérovskite  $FAPbI_3$ . Cette Pérovskite de structure tétragonale, possède une  $E_g=1,48 eV$ , soit 870 nm [61]. Ce gap, inférieure à celui de la  $MAPI$ , décale l'absorption de la  $FAPI$  vers le rouge, permettant d'augmenter la collecte de la lumière du côté infrarouge du spectre solaire.

Cependant, bien qu'elle possède plusieurs avantages dont son énergie de bande gap, la *FAPbI* a tendance à se transformer soit en phase photo inactive dite  $\delta$  ou « phase jaune » non photo active, soit en phase dite  $\alpha$  ou « phase noire », photo active mais très instable à température ambiante [62].

Au début de ces travaux de thèse, ces matériaux ne présentaient pas encore une stabilité suffisante pour être industrialisés. L'humidité, les rayonnements ainsi que la température sont autant de facteurs qui dégradent rapidement les performances des dispositifs photovoltaïques. Mais l'utilisation de pérovskites halogénées inorganiques est susceptible d'apporter des améliorations. C'est dans cette perspective que se projettent ces travaux de thèse visant à préparer et améliorer les performances et la stabilité de ces composés. Pour répondre à cette problématique, ce manuscrit est divisé en 4 parties :

Dans la partie 1, une synthèse bibliographique sur les pérovskites halogénées sera présentée, et un accent particulier sera mis sur les pérovskites organométallique halogénés présentant des propriétés prometteuses pour des applications photovoltaïques.

La partie 2 décrira les méthodes de synthèse pour obtenir les matériaux sous forme de films minces. Les méthodes de caractérisations structurales utilisées pour analyser ces matériaux seront précisément décrites, avec notamment la diffraction des rayons  $X$ , la microscopie électronique à balayage et mesures d'absorption et de photoluminescence.

Dans la troisième (3) partie, on s'intéresse principalement à la substitution partielle voire totale de l'iode  $I$  par le brome  $Br$  et le chlore  $Cl$  dans le  $FAPbI_3$  pour observer et tenter de comprendre les effets de ces substitutions sur les propriétés optique et la structure cristalline. Nous analysons les propriétés optiques, la morphologie et la stabilité des couches minces  $FAPbX_3$ , avec  $X_3 = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I$  et  $Cl_2Br\}$ , dans les conditions ambiantes de température et d'humidité.

Enfin Dans la dernière (4) partie nous avons observé l'effet du bismuth sur les propriétés optoélectroniques et structurales de la pérovskite à l'halogénure mixte  $FAPbBr_2I$ . Pour atteindre cet objectif, nous avons synthétisé des couches minces de pérovskite en variant les pourcentages de bismuth de 0 à 100%. En mesurant l'évolution de  $E_g$  en fonction de la concentration de bismuth dans les matériaux pérovskites, nous espérons pouvoir déterminer jusqu'à quel point le band gap peut être modifié par cette méthode et établir les mécanismes responsables de cette réduction.

---

**Références :**

- 1- Zuinen, N., & Gouzée, N. (2010). *Biocapacité et empreinte écologique des modes de vie: des indicateurs pour la politique de développement durable?*. Bureau Fédéral du Plan.
  - 2- Maleytchik, D. (2023). Trois démarches pour arrêter la surexploitation des ressources naturelles.
  - 3- Galli, A., Antonelli, M., Wambersie, L., Bach-Faig, A., Bartolini, F., Caro, D., ... & Wackernagel, M. (2023). EU-27 ecological footprint was primarily driven by food consumption and exceeded regional biocapacity from 2004 to 2014. *Nature Food*, 1-13.
  - 4- Kumar, S., Chatterjee, U., & David Raj, A. (2023). Ecological Footprints in Changing Climate: An Overview. *Ecological Footprints of Climate Change: Adaptive Approaches and Sustainability*, 3-30.
  - 5- footprintnetwork : <https://www.footprintnetwork.org>.
  - 6- Saidi, K., & Omri, A. (2020). Reducing CO2 emissions in OECD countries: do renewable and nuclear energy matter?. *Progress in Nuclear Energy*, 126, 103425.
  - 7- Yang, S., Yang, D., Shi, W., Deng, C., Chen, C., & Feng, S. (2023). Global evaluation of carbon neutrality and peak carbon dioxide emissions: current challenges and future outlook. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(34), 81725-81744.
  - 8- Liu, Z., Deng, Z., Davis, S. J., Giron, C., & Ciais, P. (2022). Monitoring global carbon emissions in 2021. *Nature Reviews Earth & Environment*, 3(4), 217-219.
  - 9- Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., & Meida, L. O. (2001). Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annual review of energy and the environment*, 26(1), 303-329.
  - 10- Li, X., & Lin, B. (2013). Global convergence in per capita CO2 emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 357-363.
  - 11- Yamasaki, A. (2003). An overview of CO2 mitigation options for global warming—emphasizing CO2 sequestration options. *Journal of chemical engineering of Japan*, 36(4), 361-375.
  - 12- Norby, R. J., & Luo, Y. (2004). Evaluating ecosystem responses to rising atmospheric CO2 and global warming in a multi-factor world. *New phytologist*, 162(2), 281-293.
  - 13- Lee, Z. H., Sethupathi, S., Lee, K. T., Bhatia, S., & Mohamed, A. R. (2013). An overview on global warming in Southeast Asia: CO2 emission status, efforts done, and barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 71-81.
-

- 
- 14- Al-Ghussain, L. (2019). Global warming: review on driving forces and mitigation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(1), 13-21.
  - 15- Munday, P. L., McCormick, M. I., & Nilsson, G. E. (2012). Impact of global warming and rising CO<sub>2</sub> levels on coral reef fishes: what hope for the future?. *Journal of Experimental Biology*, 215(22), 3865-3873.
  - 16- Razmjoo, A., Kaigutha, L. G., Rad, M. V., Marzband, M., Davarpanah, A., & Denai, M. (2021). A Technical analysis investigating energy sustainability utilizing reliable renewable energy sources to reduce CO<sub>2</sub> emissions in a high potential area. *Renewable Energy*, 164, 46-57.
  - 17- Azarpour, A., Mohammadzadeh, O., Rezaei, N., & Zendejboudi, S. (2022). Current status and future prospects of renewable and sustainable energy in North America: Progress and challenges. *Energy Conversion and Management*, 269, 115945.
  - 18- Sayed, E. T., Olabi, A. G., Elsaid, K., Al Radi, M., Alqadi, R., & Abdelkareem, M. A. (2023). Recent progress in renewable energy based-desalination in the Middle East and North Africa MENA region. *Journal of Advanced Research*, 48, 125-156.
  - 19- Cheng, R., Zhang, Y., Li, L., Ding, M., Deng, W., Chen, H., & Lin, J. (2023). Construction and Research Progress of Electricity Market for High-Proportion Renewable Energy Consumption. *Strategic Study of Chinese Academy of Engineering*, 25(2), 89-99.
  - 20- Abdullah-Al-Mahbub, M., Islam, A. R. M. T., Almohamad, H., Al Dughairi, A. A., Al-Mutiry, M., & Abdo, H. G. (2022). Different forms of solar energy progress: the fast-growing eco-friendly energy source in Bangladesh for a sustainable future. *Energies*, 15(18), 6790.
  - 21- Ang, T. Z., Salem, M., Kamarol, M., Das, H. S., Nazari, M. A., & Prabakaran, N. (2022). A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions. *Energy Strategy Reviews*, 43, 100939.
  - 22- Seroka, N. S., Taziwa, R., & Khotseng, L. (2022). Solar energy materials-evolution and niche applications: a literature review. *Materials*, 15(15), 5338.
  - 23- IEA (2022), Solar PV and wind supply about 40% of building electricity use by 2030, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/solar-pv-and-wind-supply-about-40-of-building-electricity-use-by-2030>, License: CC BY 4.0
  - 24- Song, D., Liu, Y., Qin, T., Gu, H., Cao, Y., & Shi, H. (2022). Overview of the policy instruments for renewable energy development in China. *Energies*, 15(18), 6513.
  - 25- Liang, J., Irfan, M., Ikram, M., & Zimon, D. (2022). Evaluating natural resources volatility in an emerging economy: the influence of solar energy development barriers. *Resources Policy*, 78, 102858.
-

- 
- 26- Pandey, A., Pandey, P., & Tumuluru, J. S. (2022). Solar energy production in India and commonly used technologies—An overview. *Energies*, *15*(2), 500.
- 27- Kettle, J., Aghaei, M., Ahmad, S., Fairbrother, A., Irvine, S., Jacobsson, J. J., ... & Theelen, M. J. (2022). Review of technology specific degradation in crystalline silicon, cadmium telluride, copper indium gallium selenide, dye sensitised, organic and perovskite solar cells in photovoltaic modules: Understanding how reliability improvements in mature technologies can enhance emerging technologies. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *30*(12), 1365-1392.
- 28- Aghaei, M., Fairbrother, A., Gok, A., Ahmad, S., Kazim, S., Lobato, K., ... & Kettle, J. (2022). Review of degradation and failure phenomena in photovoltaic modules. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *159*, 112160.
- 29- Wang, X., Tian, X., Chen, X., Ren, L., & Geng, C. (2022). A review of end-of-life crystalline silicon solar photovoltaic panel recycling technology. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *248*, 111976.
- 30- Deng, R., Zhuo, Y., & Shen, Y. (2022). Recent progress in silicon photovoltaic module recycling processes. *Resources, Conservation and Recycling*, *187*, 106612.
- 31- Koester, L., Lindig, S., Louwen, A., Astigarraga, A., Manzoloni, G., & Moser, D. (2022). Review of photovoltaic module degradation, field inspection techniques and techno-economic assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *165*, 112616.
- 32- Alimi, O. A., Meyer, E. L., & Olayiwola, O. I. (2022). Solar Photovoltaic Modules' Performance Reliability and Degradation Analysis—A Review. *Energies*, *15*(16), 5964.
- 33- IEA (2021), The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>, License: CC BY 4.0
- 34- McNulty, B. A., & Jowitt, S. M. (2022). Byproduct critical metal supply and demand and implications for the energy transition: A case study of tellurium supply and CdTe PV demand. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *168*, 112838.
- 35- Scarpulla, M. A., McCandless, B., Phillips, A. B., Yan, Y., Heben, M. J., Wolden, C., ... & Hayes, S. M. (2023). CdTe-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *255*, 112289.
- 36- Yilmaz, P., Schmitz, J., & Theelen, M. (2022). Potential induced degradation of CIGS PV systems: A literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *154*, 111819.
-

- 
- 37- Salhi, B. (2022). The photovoltaic cell based on CIGS: principles and technologies. *Materials*, 15(5), 1908.
- 38- Zhao, C., Yu, S., Tang, W., Yuan, X., Zhou, H., Qi, T., ... & Li, W. (2023). Advances in CIGS thin film solar cells with emphasis on the alkali element post-deposition treatment. *Materials Reports: Energy*, 100214.
- 39- Bandara, T. M. W. J., Hansadi, J. M. C., & Bella, F. (2022). A review of textile dye-sensitized solar cells for wearable electronics. *Ionics*, 28(6), 2563-2583.
- 40- Kettle, J., Ahmad, S., Fairbrother, A., Irvine, S., Jacobsson, J., Kazim, S., ... & Theelen, M. (2022). Review of technology-specific degradation in c-Si, CdTe, CIGS, dye sensitised, organic and perovskite solar cells in photovoltaic modules: Understanding how reliability improvements in mature technologies can enhance emerging technologies. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*.
- 41- Wu, S., Liu, M., & Jen, A. K. Y. (2023). Prospects and challenges for perovskite-organic tandem solar cells. *Joule*.
- 42- Fan, Z., Sun, K., & Wang, J. (2015). Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(37), 18809-18828.
- 43- Fang, Z., Zeng, Q., Zuo, C., Zhang, L., Xiao, H., Cheng, M., ... & Ding, L. (2021). Perovskite-based tandem solar cells. *Science Bulletin*, 66(6), 621-636.
- 44- Wang, Y., Liu, Y., Cao, S., & Wang, J. (2021). A review on solution-processed perovskite/organic hybrid photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(16), 5302-5322.
- 45- Touré, A., Bouich, A., Doumbia, Y., Soucasse, B. M., & Soro, D. (2023). Investigation of the optoelectronic and structural properties of FA (1– x) BixPbBr6I3 of perovskite mixed halide films. *Optik*, 288, 171160.
- 46- Jeong, M., Choi, I. W., Go, E. M., Cho, Y., Kim, M., Lee, B., ... & Yang, C. (2020). Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. *Science*, 369(6511), 1615-1620.
- 47- Almora, Osbel, et al. "Device Performance of Emerging Photovoltaic Materials (Version 3)." *Advanced energy materials* 13.1 (2023): 2203313.
- 48- Nayak, Pabitra K., et al. "Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art." *Nature Reviews Materials* 4.4 (2019): 269-285
-

- 
- 49- Singh, S., Sharma, B., Banappanavar, G., Dey, A., Chakraborty, S., Narasimhan, K. L., ... & Kabra, D. (2018). Investigation on organic molecule additive for moisture stability and defect passivation via physisorption in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> based perovskite. *ACS Applied Energy Materials*, 1(5), 1870-1877.
- 50- Ke, J. C. R., Walton, A. S., Lewis, D. J., Tedstone, A., O'Brien, P., Thomas, A. G., & Flavell, W. R. (2017). In situ investigation of degradation at organometal halide perovskite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy at realistic water vapour pressure. *Chemical Communications*, 53(37), 5231-5234.
- 51- Gandhi, M. B., Oli, A. V., Nicholson, S., Adelt, M., Martin, R., Chen, Y., ... & Ivaturi, A. (2023). Investigation on guanidinium bromide incorporation in methylammonium lead iodide for enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells. *Solar Energy*, 253, 1-8.
- 52- Talit, K. (2022). *Investigation of local strain, symmetry, and elastic properties of methylammonium lead iodide (MAPI) hybrid perovskite using density functional theory*. University of California, Merced.
- 53- Sirotinskaya, S., Fettkenhauer, C., Okada, D., Yamamoto, Y., Lupascu, D. C., Schmechel, R., & Benson, N. (2019). Spatially resolved investigation of the defect states in methylammonium lead iodide perovskite bicrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(42), 13156-13160.
- 54- Sterling, C. (2020). *Theoretical spectroscopic investigation of hybrid halide perovskite solar cell materials* (Doctoral dissertation, Stockholm University).
- 55- Chau, G., Kim, M., Geffroy, B., & Mencaraglia, D. (2021, January). TLM versus temperature investigation of Ag and Au direct contacts with MAPI and 3CP halide perovskites. In *Journées Nationales du Photovoltaïque*.
- 56- Ke, J. C. R., Walton, A. S., Lewis, D. J., Tedstone, A., O'Brien, P., Thomas, A. G., & Flavell, W. R. In Situ Investigation of Degradation at Organometal Halide Perovskite Surfaces Using Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy.
- 57- Zhang, S., Hosseini, S. M., Gunder, R., Petsiuk, A., Caprioglio, P., Wolff, C. M., ... & Stolterfoht, M. (2019). The role of bulk and interface recombination in high-efficiency low-dimensional perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 31(30), 1901090.
- 58- Oesinghaus, L., Schlipf, J., Giesbrecht, N., Song, L., Hu, Y., Bein, T., ... & Müller-Buschbaum, P. (2016). Toward tailored film morphologies : the origin of crystal orientation in hybrid perovskite thin films. *Advanced Materials Interfaces*, 3(19), 1600403.
- 59- Palazon, F., Pérez-del-Rey, D., Dänekamp, B., Dreessen, C., Sessolo, M., Boix, P. P., & Bolink, H. J. (2019). Room-temperature cubic phase crystallization and high stability of
-

vacuum-deposited methylammonium lead triiodide thin films for high-efficiency solar cells. *Advanced Materials*, 31(39), 1902692.

60- Biewald, A., Giesbrecht, N., Bein, T., Docampo, P., Hartschuh, A., & Ciesielski, R. (2019). Temperature-dependent ambipolar charge carrier mobility in large-crystal hybrid halide perovskite thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 11(23), 20838-20844.

61- Leblanc, A., Mercier, N., Allain, M., Dittmer, J., Pauporté, T., Fernandez, V., ... & Katan, C. (2019). Enhanced stability and band gap tuning of  $\alpha$ -[HC (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] PbI<sub>3</sub> hybrid perovskite by large cation integration. *ACS applied materials & interfaces*, 11(23), 20743-20751.

62- Raval, P., Kennard, R. M., Vasileiadou, E. S., Dahlman, C. J., Spanopoulos, I., Chabinyk, M. L., ... & Manjunatha Reddy, G. N. (2022). Understanding instability in formamidinium lead halide perovskites: kinetics of transformative reactions at grain and subgrain boundaries. *ACS Energy Letters*, 7(4), 1534-1543.

63- BP Statistical Review of World Energy 2018.

---

Partie 1 :  
**Synthèse bibliographique.**

## 1. Synthèse bibliographique

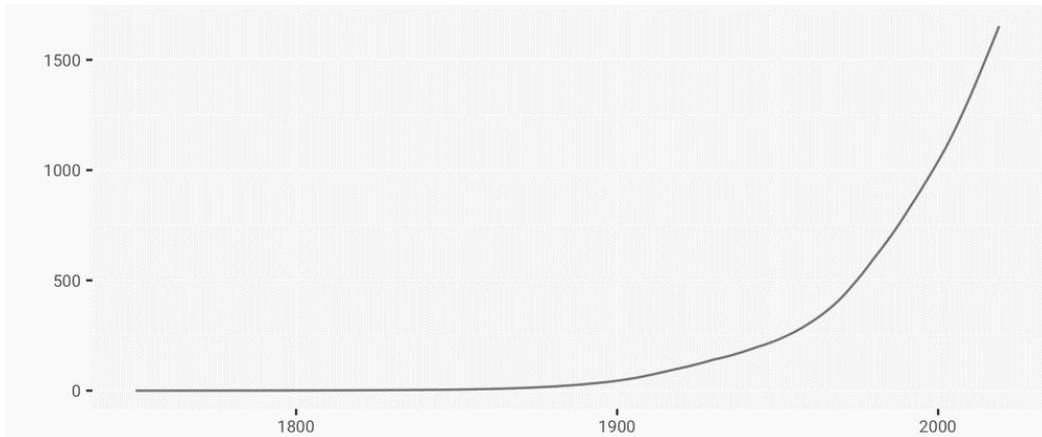
### Introduction

Dans les dernières années, la demande énergétique mondiale a augmenté sans cesse à cause de l'accroissement de la population et aussi de la croissance économique des pays émergents. La consommation énergétique mondiale est couverte principalement par les énergies d'origines fossiles (pétrole, gaz, charbon). Cette dépendance est responsable des émissions des gaz à effet de serre qui causent le réchauffement climatique. L'énergie solaire est une source d'énergie illimitée, sans aucune émission de gaz. Elle constitue la ressource énergétique la plus abondante et de plus, elle est relativement bien répartie sur terre, chaque mètre carré reçoit en moyenne une puissance de 342 W, seulement 0,17% du Sahara reçoit du soleil assez de ce rayonnement pour palier à la demande mondial d'électricité. Dans ce chapitre un état de l'art sur les pérovskites halogénées sera présenté. Mais bien avant nous feront une brève présentation des technologies photovoltaïque et leur principe de fonctionnement.

### 1.1. Le réchauffement Climatique

Le raisonnement de base qui est tenu au tour de la question du réchauffement climatique tient en trois points : Les activités humains rejettent du  $CO_2$ , le  $CO_2$  est un gaz à effet de serre et l'effet de serre réchauffe la planète. Quand on brûle un combustible comme le carbone, du pétrole, du propane..., on produit du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) qui est rejeté dans l'atmosphère. L'atmosphère de la terre est constituée d'environ 78% d'azote ( $N_2$ ), 21% de dioxygène ( $O_2$ ) et de 1% d'argon ( $Ar$ ). Il y a relativement très peu de  $CO_2$  dans notre atmosphère, 400 ppm soit (0.04 %) ; 400 ppm c'est la quantité de  $CO_2$  dans l'atmosphère terrestre de nos jours, ce qui est inquiétant c'est l'évolution de cette valeur au cours des décennies et siècles passés. Depuis une cinquantaine d'années on sait mesurer directement la quantité de  $CO_2$  dans l'atmosphère et il est possible de remonter beaucoup plus loin dans le temps grâce à l'analyse des bulles d'air qui sont contenues dans les carottes glacières. Les concentrations en  $CO_2$  sont comprises entre 190 ppm (ères glaciaires) et 260 ppm

(périodes chaudes). La concentration est passée d'environ 280 *ppm* dans les années 1850 (début de la civilisation industrielle) à 400 *ppm* en 2014 et ne cesse d'augmenter. Résultat : le taux de  $CO_2$  atmosphérique est le plus élevé qu'ait connu la Terre depuis plusieurs millions d'années, voire dizaines de millions d'années.



**Figure 1.1 :** Emission cumulée de  $CO_2$  dans le monde depuis 1750

La terre tire quasiment toute son énergie du rayonnement solaire. Comme la surface du soleil est à environ  $5500^{\circ}C$ , le rayonnement qu'il nous envoie est principalement de la lumière visible, l'ultraviolet et de l'infrarouge proche. La terre va réfléchir directement une partie, environ 30% de ce rayonnement et va absorber le reste. Comme tout corps chauffé à une certaine température, la terre va elle aussi émettre du rayonnement dans l'infrarouge lointain. En absence total d'effet de serre, tout ce rayonnement infrarouge irait directement dans l'espace et la température moyenne à la surface de la terre serait d'environ  $18^{\circ}C$ . Ce rayonnement émis par la terre est fortement absorbé par l'atmosphère et est réémis vers la terre. Créant ainsi un flux supplémentaire qui contribue à réchauffer la planète, c'est l'effet de serre. D'après [1], globalement, pour qu'un gaz puisse absorber les rayonnements infrarouges, il faut qu'il soit composé d'au moins trois atomes dans sa molécule ou de deux atomes différents. Dans l'atmosphère on a donc le  $CO_2$ , le méthane ( $CH_4$ ), l'ozone ( $O_3$ ), tous les Chlorofluorocarbure (CFC) et la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) qui sont des gaz à effet de serre. La vapeur d'eau est un gaz à effet de serre, un des plus puissant et abondant dans l'atmosphère. Mais sa quantité est en équilibre avec les océans, on peut donc pas augmenter artificiellement sa quantité durablement dans l'atmosphère.

Le taux de  $CO_2$  dans l'atmosphère était d'environ  $280ppm$  avant la révolution industrielle, depuis il a augmenté de quasiment 50%. Ce  $CO_2$  supplémentaire provoque un effet de serre plus intense que prévu naturellement. C'est comme si on recevait un surplus de rayonnement dû à cet effet de serre additionnel. Le globe reçoit un flux d'énergie d'environ  $1366 W/m^2$  du soleil ; mais à cause de sa rotation, la puissance effective reçue est seulement  $1/4$  de cette valeur (soit  $342 W/m^2$ ). Aussi on l'a dit plus haut, la terre va réfléchir environ 30% de ce rayonnement. Au total la terre ne reçoit donc qu'environ  $240 W/m^2$ . L'effet du  $CO_2$  qui a été accumulé depuis la révolution industrielle équivaut à un surplus de rayonnement d'environ  $2 W/m^2$ , avec l'effet des autres gaz à effet de serre, on a un forçage radiatif total de  $3 W/m^2$ . Avec ce forçage, la terre reçoit donc une puissance radiative de  $243 W/m^2$ .

Il y a un argument climato-sceptique qui affirme que ce forçage radiatif de  $3 W/m^2$  qu'on observe actuellement serait dû aux variations naturelles du soleil. Effectivement la puissance émise par le soleil varie naturellement. Mais seulement d'environ  $\pm 0.5 W/m^2$  selon un cycle qui dure 11 ans.

Un forçage radiatif de  $3 W/m^2$  provoque une augmentation de la température moyenne globale d'environ  $1^\circ C$ . Cela semble peu, mais cette valeur peut augmenter rapidement. Il faut aussi prendre en compte l'effet de la vapeur d'eau. On l'a dit plus haut, la vapeur d'eau est le plus important des gaz à effet de serre mais on ne peut pas augmenter sa concentration dans l'atmosphère à cause de son interaction avec la mer. Sauf que l'air chaud peut contenir plus d'humidité que l'air froid, donc si l'atmosphère se réchauffe il y'aura plus de vapeur d'eau dans l'atmosphère ce qui va encore accroître le réchauffement [2-6].

Le 5 septembre 2021, la France a connu une vague de chaleur exceptionnelle pour un mois de septembre, avec des températures proches de  $40^\circ C$  dans plusieurs régions. Des records de chaleur ont été battus dans plusieurs villes, comme Bordeaux, Toulouse, Nantes ou Paris. Cette vague de chaleur est liée à un anticyclone qui bloque l'arrivée des masses d'air plus fraîches en provenance de l'Atlantique.

Selon les climatologues, le réchauffement climatique augmente la fréquence et l'intensité des vagues de chaleur [7].

Le réchauffement dû à l'émission des gaz à effet de serre provoque aussi [8-11] :

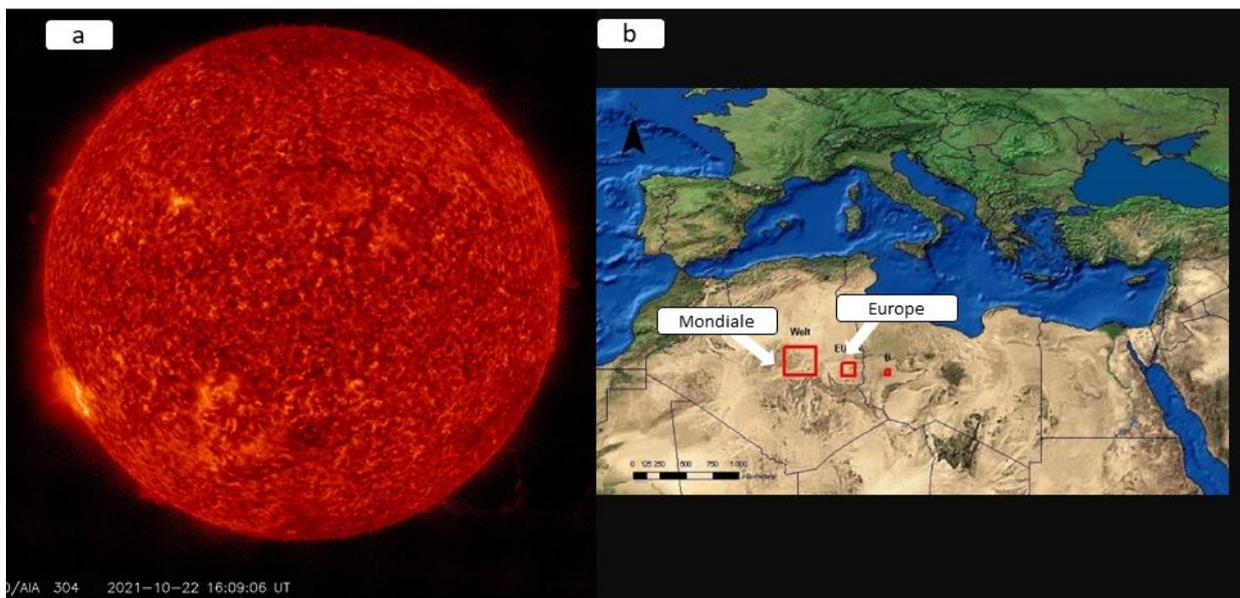
- La fonte des glaces et du permafrost, qui entraîne l'élévation du niveau de la mer, la libération de virus anciens, l'ouverture de nouvelles voies maritimes et l'accès à de nouvelles ressources.
- L'intensification des phénomènes météorologiques extrêmes, comme les sécheresses, les inondations, les vagues de chaleur, les ouragans ou les feux de forêt, qui provoquent des dommages matériels, des pertes humaines, des migrations forcées et des crises humanitaires.
- Le déplacement des aires de répartition des espèces animales et végétales, qui modifie les écosystèmes, la biodiversité et les ressources alimentaires.
- La diminution des rendements agricoles et des stocks halieutiques, qui affecte la sécurité alimentaire, la pauvreté et le développement durable.
- L'augmentation des conflits et des tensions géopolitiques, liés à la raréfaction des ressources, à la compétition pour l'accès aux territoires ou aux énergies, ou à la pression migratoire.

Le 9 août 2021, le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (*GIEC*) a publié son sixième rapport d'évaluation, qui confirme que le réchauffement de la planète s'accélère à un rythme sans précédent et qu'il est bien dû à l'activité humaine. Le rapport alerte sur les conséquences dramatiques du changement climatique sur les phénomènes météorologiques et climatiques extrêmes, la biodiversité, les écosystèmes, la santé humaine et le développement durable. Il souligne également qu'il est encore possible de limiter le réchauffement à 1,5°C, à condition de réduire fortement et durablement les émissions de gaz à effet de serre [12]. L'exploitation de l'énergie photovoltaïque est le meilleur moyen pour atteindre cet objectif.

## 1.2. L'énergie photovoltaïque

### 1.2.1. Notre Etoile

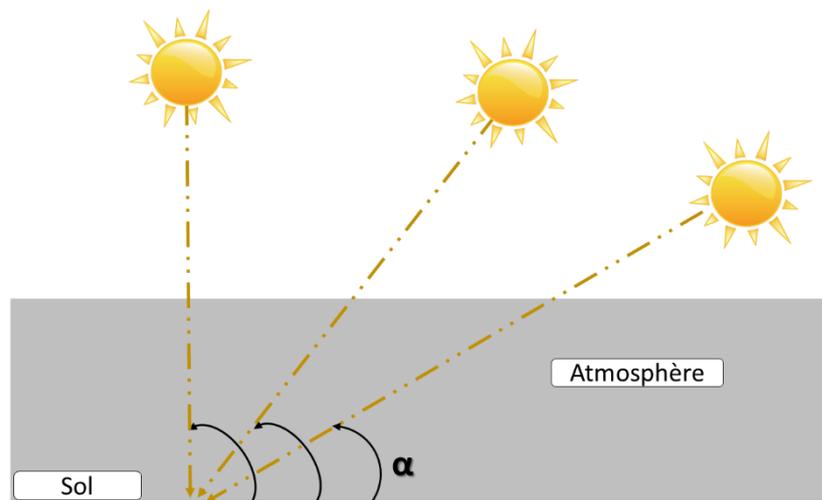
Le soleil est l'une des 200 ou 300 milliards d'étoiles scintillant dans la voie lactée. Il peut être décrit comme une énorme boule (1,4 milliard de kilomètre de diamètre) de gaz chaud comparable à un moteur brûlant de l'hydrogène. Il fonctionne comme un réacteur thermonucléaire. Au cœur de son noyau, la température et la pression extrême font fusionner les atomes d'hydrogène pour former des atomes d'hélium. A chaque seconde, il convertit 4 millions de tonnes de sa matière en pure énergie. Dans un lent mouvement de convection, la chaleur du noyau (15 millions de degrés) est transférée et dissipée dans toute l'étoile, jusqu'à sa surface, porté à  $5500^{\circ}\text{C}$ , qui laisse s'échapper une très grande quantité d'énergie sous forme de rayon de lumière vers l'espace dont une partie atteint notre planète [13,14]. Rien que 0,17% du Sahara, soit une superficie de  $254 \text{ Km}^2$ , reçoit du soleil assez de ce rayonnement pour palier à la demande mondial d'électricité qui est aujourd'hui estimé à environ  $27520,5 \text{ TWh}$  [15]. Un rayon de lumière parcourt 299.792 kilomètres en une seconde ; il lui faut donc 8,3 minutes pour voyager du soleil à la terre (150 millions de kilomètres).



**Figure 1.2 :** (a) : Photographie du soleil, Prise le 22/10/2021 à 16 : 09 : 06.[131] (b) Espace théorique pour répondre à la demande en électricité du monde, de l'Europe et de l'Allemagne.

Le soleil est la source indirecte des énergies usuelles de notre temps, sous forme chimique et biochimique (photosynthèse), ce n'est qu'au XVII<sup>e</sup> siècle que l'on songea à utiliser directement la lumière du soleil à des fins techniques : Lavoisier a, l'un des premiers, employé une lentille convergente de 1,3 mètre de diamètre pour obtenir la fusion d'un morceau de fer placé en foyer [16]. Ce n'est qu'en 1954 que les premières piles solaires produisant de l'électricité firent leur apparition [17].

La Constante solaire est la densité d'énergie solaire qui atteint la frontière externe de l'atmosphère faisant face au soleil. Elle est communément prise égale à  $1360 \text{ W/m}^2$  (elle varie de quelques % dans l'année à cause des légères variations de la distance Terre-Soleil).



*Figure 1.3: Trajectoire des rayons de lumière en fonction de l'angle de pénétration dans l'atmosphère terrestre*

Lors de la traversée de l'atmosphère, ce rayonnement de  $1360 \text{ W/m}^2$  subit des déperditions, du fait d'absorption et de diffusion dans les gaz, l'eau et les poussières. Ainsi, la couche d'ozone absorbe une partie du spectre lumineux provenant du soleil, et en particulier une partie des ultraviolets dangereux pour la santé. Plus l'angle,  $\alpha$  par rapport à l'horizontal, de pénétration des rayons dans l'atmosphère est faible plus l'épaisseur atmosphérique que les rayons auront à traverser sera grande (Figure 1.3), d'où une perte de l'intensité lumineuse conséquente.

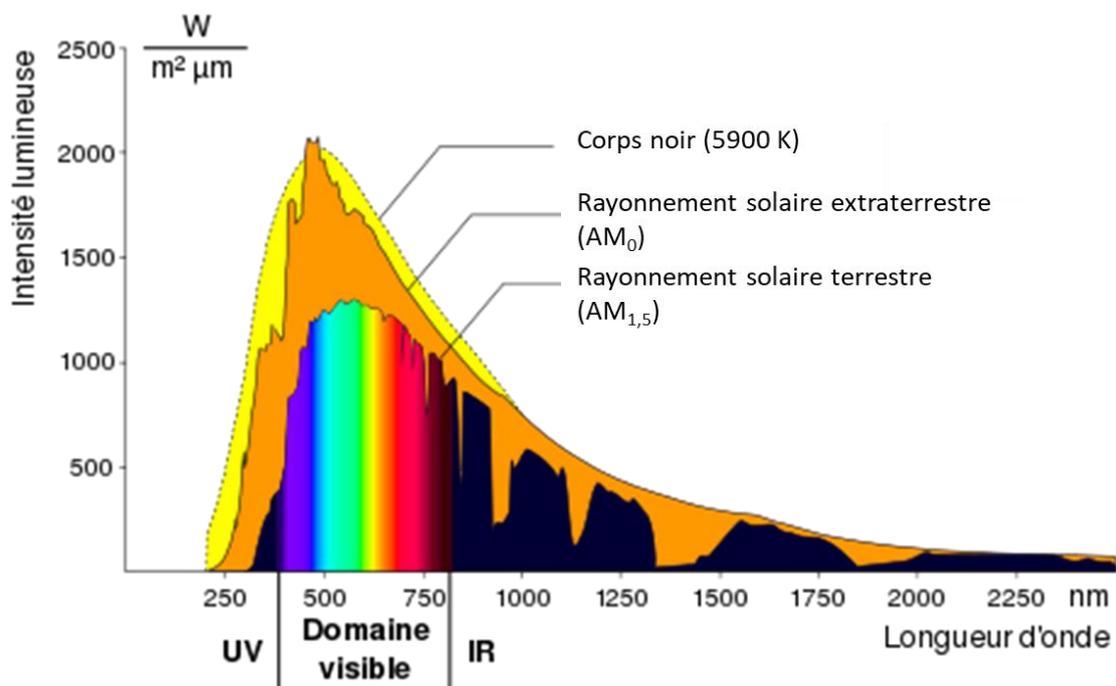
La quantité de rayonnement qui atteint le sol est estimé à l'aide du coefficient  $AM$ , pour Aire Masse ou Masse d'Air, qui dépend de l'angle  $\alpha$  [14]. En chaque point, la valeur de  $AM$  est :

$$AM = 1/\sin(\alpha)$$

Il est très souvent écrit sous la forme  $AM_x$  et on prendra  $x=0$  pour indiquer une masse d'aire nulle  $AM_0$  (Pour la constante solaire, hors de l'atmosphère)

$$x = 1/\sin(\alpha)$$

$AM_1$  ( $\alpha=0^\circ$ ), pour désigner une masse d'aire de 1, l'épaisseur de l'atmosphère traversée par un rayon de soleil lors que le soleil est au zénith et pris comme unité. Ainsi  $AM_{1,5}$  ( $\alpha=48,2^\circ$ ) indique 1,5 fois  $AM_1$ .



*Figure 1.4 : Distribution spectrale solaire avant et après la traversée de l'atmosphère [18]*

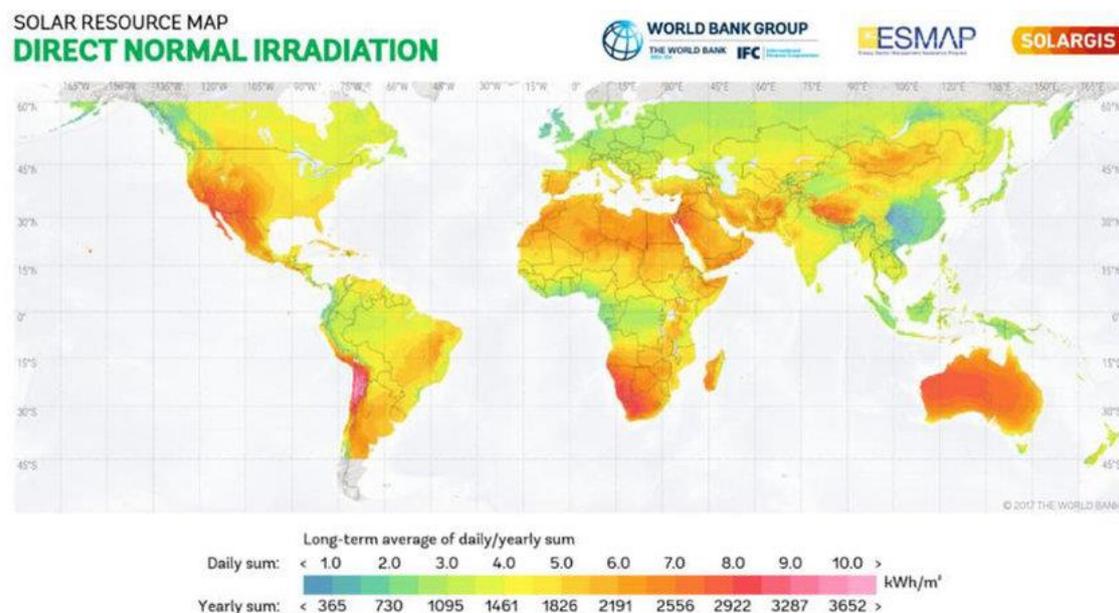
L'énergie directe transportée par le rayonnement avoisine les  $1000 \text{ W/m}^2$  pour  $AM_1$  et  $833 \text{ W/m}^2$  pour  $AM_{1,5}$ . Pour estimer le rayonnement global reçu au sol, il faut lui ajouter le rayonnement diffus. Avec ces considérations on obtient une référence du spectre global noté  $AM_{1,5G}$  avec une puissance de  $1000 \text{ W/m}^2$ . On peut voir sur la Figure 1.4 que la majorité de l'intensité lumineuse reçu au sol correspond à une

longueur d'onde  $\lambda = 500 \text{ nm}$  soit de couleur vert-bleu. Les constructeurs de panneaux photovoltaïques spécifient leur matériel dans les conditions normalisées (STC pour Stadart Test Conditions). Ces conditions sont : un spectre  $AM1,5$ , un éclaircissement de  $1000 \text{ W/m}^2$  et une température de  $25^\circ$ .

L'irradiation solaire dépend aussi fortement de :

- La latitude du lieu et son degré de pollution,
- De la période de l'année,
- De l'instant considéré dans la journée.

La combinaison de tous ces paramètres produit la variabilité dans l'espace et le temps de l'irradiation journalière. Des cartes météorologiques sont établies et nous renseignent sur l'irradiation moyenne par jour ou bien sur une année.



**Figure 1.5 :** Carte mondiale de l'Irradiation Normale Directe (en  $\text{kWh/m}^2$ ). Il s'agit d'une représentation moyenne

Généralement, lorsque la lumière arrive sur la matière, une partie est réfléchie, une autre est absorbée et le reste est transmis. Les photons absorbés vont mettre les atomes de la matière absorbante dans un état dit excité. Ce phénomène est la base de la conversion photovoltaïque.

### 1.2.2. L'effet photovoltaïque

L'absorption de la lumière provoque l'excitation des électrons dans le matériau semi-conducteur, ce qui peut, si l'énergie absorbée est suffisante, les arracher à leurs atomes respectifs et créer des paires électron-trou. Un électron est libéré et devient un porteur d'électricité négatif (électron libre), tandis que le trou restant est un porteur d'électricité positif. En l'absence de dispositif supplémentaire, l'électron trouve rapidement un trou pour se recombiner et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner en son sein : il apparaîtra donc une différence de potentiel et donc une tension entre les deux faces, comme dans une pile. L'une des solutions pour atteindre cet objectif, couramment utilisée, est de générer un champ électrique au moyen d'une jonction  $P-N$ , c'est-à-dire entre deux couches dopées respectivement  $P$  et  $N$ . Une zone de jonction est créée dans la cellule photovoltaïque en associant deux matériaux semi-conducteurs ayant des propriétés différentes. La zone de jonction crée un champ électrique qui sépare les porteurs de charge libres. Les électrons libres sont poussés vers la couche  $N$  (riche en électrons), tandis que les trous sont attirés vers la couche  $P$  (déficiente en électrons). En séparant les porteurs de charge, la zone de jonction génère une différence de potentiel électrique entre la couche  $N$  et la couche  $P$  de la cellule photovoltaïque. Cette différence de potentiel est connue sous le nom de tension photovoltaïque ou tension à circuit ouvert. Lorsqu'un circuit externe est connecté aux couches  $N$  et  $P$  de la cellule photovoltaïque, les électrons libres et les trous commencent à circuler dans le circuit en raison de la différence de potentiel. Le courant électrique ainsi généré est utilisé comme source d'énergie électrique. Plusieurs cellules photovoltaïques sont regroupées en panneaux solaires pour augmenter la puissance de sortie et répondre aux besoins en énergie électrique [19-22].

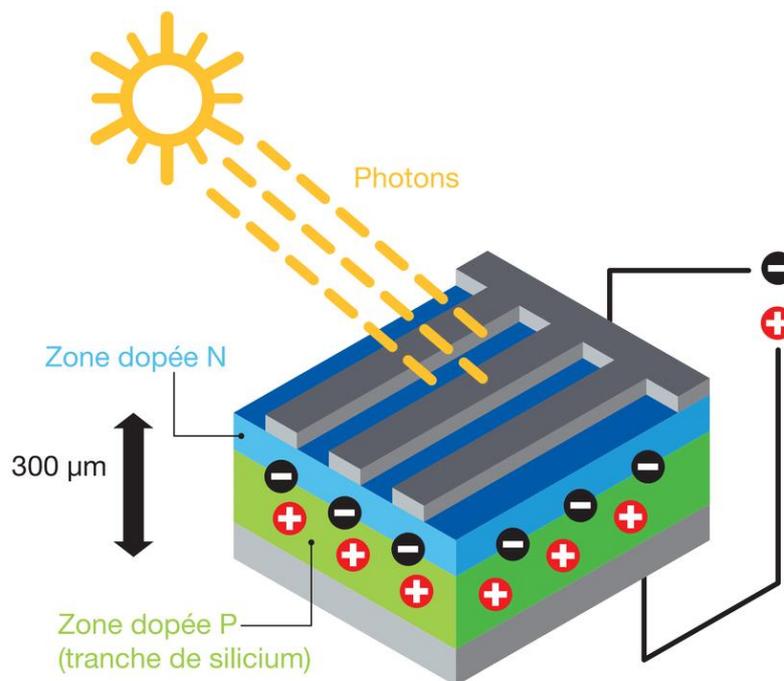
### 1.2.3. Histoire du photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien Alexandre Edmond Becquerel. Il a expérimenté ce phénomène en éclairant des électrodes de platines recouvertes de chlorure ou de bromure d'argent ( $AgCl-AgBr$ ) dans un liquide, il a constaté la présence d'un photo-courant [23]. Smith et Adam ont été les premiers à rédiger des rapports sur la photoconductivité du matériau sélénium respectivement en 1873 et 1876. En 1905, Albert Einstein a expliqué le phénomène photoélectrique ce qui lui a permis d'obtenir le prix Nobel de physique en 1921 [24]. L'anthracène ( $C_{14}H_{10}$ ) est le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée respectivement par Pochettino en 1906 et par Volmer en 1913 [25]. En 1954, les chercheurs de Bell Laboratoire ont développé pour la première fois une cellule solaire inorganique avec une efficacité de 4% [26]. En 1958, Hoffman électronique réalise des cellules photovoltaïques avec une efficacité de 9 %, puis 2 ans plus tard, elle réalise des cellules photovoltaïques efficaces de 14 % [27]. À la fin des années cinquante, les photorécepteurs à base des composés organiques sont largement utilisés dans des systèmes d'imagerie. Aussi, il a été découvert dans les années 60 que certains colorants usuels tels que le bleu de méthylène possèdent des propriétés semi-conductrices [25]. De plus, l'effet photovoltaïque a été constaté dans plusieurs molécules biologiques telles que les carotènes, les chlorophylles et les porphyrines [23]. L'intérêt scientifique et le potentiel commercial ont multiplié les recherches dans le domaine du photovoltaïque. L'efficacité de conversion des cellules solaires s'améliore au fil des années jusqu'à ce que le rendement des cellules solaires cristallines atteigne 24 %. Aujourd'hui, les cellules solaires à base de c-Si dominent le marché des cellules photovoltaïques grâce à leur grande efficacité et leur grande stabilité. Le développement qui a connu la technologie photovoltaïque à base de silicium a fait diminuer grandement les coûts de production et le marché mondial du photovoltaïque a augmenté considérablement au cours des 20 dernières années. Une des solutions pour réduire encore les coûts et augmenter l'efficacité est d'associer le silicium avec la pérovskite dans une configuration tandem capable d'offrir des rendements élevés.

### 1.2.4. Cellule solaire en silicium

Les cellules photovoltaïques en silicium sont fabriquées à partir d'une jonction  $PN$  au silicium. Pour obtenir du silicium dopé  $N$ , on ajoute du phosphore. Ce type de dopage permet au matériau de libérer facilement des électrons (charge  $-$ ). Pour obtenir du silicium dopé  $P$ , on ajoute du bore. Dans ce cas, le matériau crée facilement des lacunes électroniques appelées trous (charge  $+$ ).

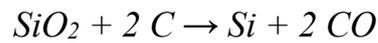
La jonction  $PN$  est obtenue en dopant les deux faces d'une tranche de silicium. Sous l'action d'un rayonnement solaire, les atomes de la jonction libèrent des charges électriques de signes opposés qui s'accumulent de part et d'autre de la jonction pour former un générateur électrique.



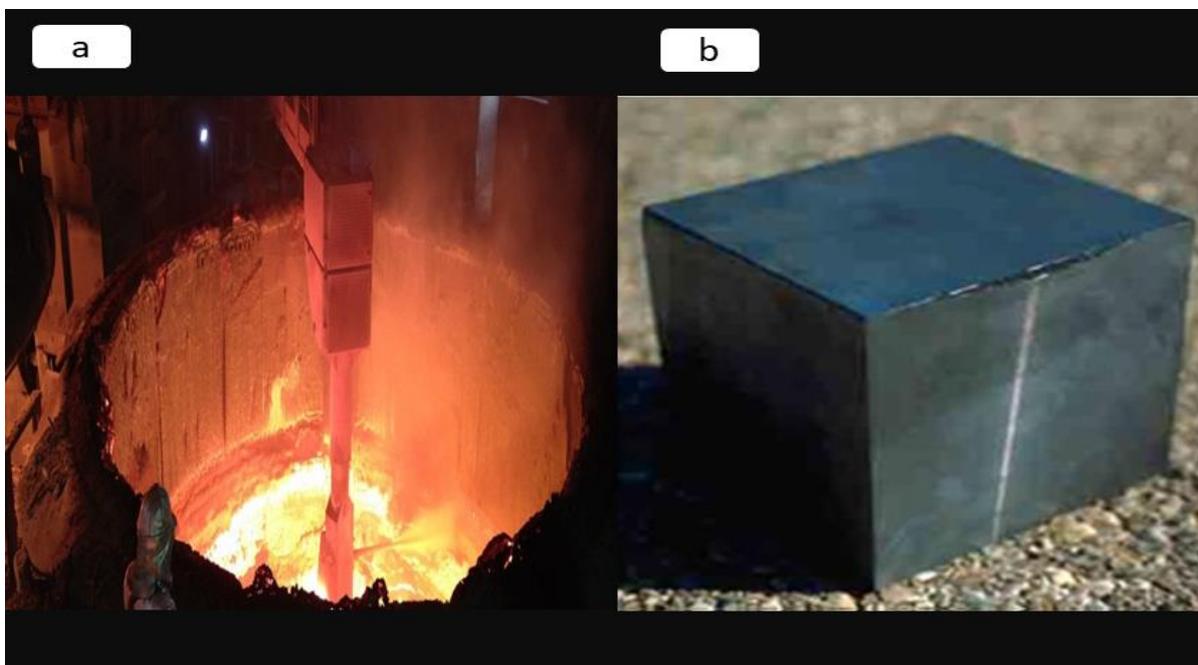
**Figure 1.6 :** Schéma d'une jonction  $PN$ . Cellule solaire à base de silicium

Il existe plusieurs types de cellules photovoltaïques en  $c-Si$  : cellules en silicium monocristallin et cellules en silicium multicristallin. Les premières sont plus efficaces, pourtant, elles sont plus chères. Il y a aussi des cellules semi-conductrices qui comprennent des métaux ayant des propriétés des semi-conducteurs comme le cuivre, le sélénium, le gallium ou le germanium. Le coût et le rendement de ces cellules sont faibles. Les deux premières sont plus utilisées et constituent la plus

grande part du marché. Il convient de noter que dans le monde il y a peu de producteurs de silicium de qualité solaire et cela entrave beaucoup la croissance de ce secteur. Le silicium se trouve en abondance dans le sol mais le problème consiste dans le fait qu'il faut le purifier et ce procédé est coûteux et très énergivore. *Si* est extrait de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) grâce à la réaction chimique simplifiée suivante :



Cette réaction se réalise dans un four à arc car elle nécessite de faire fondre la silice. La température du four peut atteindre 3 000 °C [28].



**Figure 1.7 :** (a) Four à arc chauffé à plus de 250°C, (b) Lingots de silicium purifié à 99,99%.

La puissance du four peut aller jusqu'à 30 MW, afin d'enclencher les réactions chimiques. Après cette opération, le silicium est obtenu sous forme liquide. Sa pureté est de 98 %. Il faut le purifier encore de plusieurs ordres de grandeur afin d'obtenir un matériau adéquat pour les applications photovoltaïques, à environ 99.99 %. Les lingots de silicium obtenus à l'issue de l'étape de solidification sont ensuite sciés en fines plaques de 200 micromètres d'épaisseur qui sont appelées « wafers » ("galette" en anglais). Compte-tenu de la faible épaisseur des tranches à découpées (300  $\mu\text{m}$ ), le principal problème du sciage est la perte de découpe. Avec une scie à fil, il faut

570  $\mu\text{m}$  de silicium pour produire une tranche de 350  $\mu\text{m}$  soit une perte de plus de 38% du silicium pur. L'étape du sciage représente un élément déterminant dans le coût de la production des cellules photovoltaïques [29-32].

Les méthodes de mise en forme des *PSC* sont plus douces que celles du *c-Si*. En effet, là où il faut chauffer à près de 3 000 °C le *Si* afin de le cristalliser en un bloc dont une partie est perdue pendant la découpe, les pérovskites utilisent des méthodes douces telles que l'enduction centrifuge ou l'enduction par immersion qui s'effectuent à température ambiante. Le point fort des pérovskites c'est le rendement exceptionnellement élevé des premiers prototypes de laboratoire qui atteignent déjà des rendements comparables au *c-Si* industriels [33-37]. Les *PSC* sont toutefois toujours en phase de développement et présentent des défauts empêchant leur passage au stade industriel. L'inconvénient majeur de ces cellules est leur manque de stabilité dans le temps ainsi que leur très grande sensibilité à l'eau et à l'oxygène.

### 1.2.5. Différentes technologies photovoltaïques

Il existe aujourd'hui trois générations principales pour les technologies photovoltaïques [38-41]. Les matériaux absorbants de ces cellules solaires peuvent être des semi-conducteurs inorganiques, organiques ou hybrides. La première filière réunit les technologies photovoltaïques de 1<sup>ère</sup> génération et comprend des cellules à base de silicium monocristallin ou de germanium, généralement dopés au phosphore ou au bore. Le rendement maximal de ces cellules largement commercialisées est limité par le rendement limite théorique. En effet, la quantité moyenne de rayonnement solaire qui atteint la Terre représente 51% de l'énergie totale entrante, calculé théoriquement par Shockley et Queisser. Toutefois, toute la lumière qui atteint une cellule solaire ne peut pas être utilisée pour produire de l'électricité. Une cellule solaire à base de silicium, peut convertir 33% de ces 51% de rayonnement en électricité. De manière générale, la capacité d'induire un courant électrique dans une cellule solaire dépend de la longueur d'onde de la lumière solaire et du band-gap du matériau semi-conducteur.



**Figure 1.8** : Différentes technologies photovoltaïques classées par génération

La deuxième filière, dite deuxième génération, regroupe les systèmes photovoltaïques à couche mince. Dans cette filière, on retrouve les cellules au silicium amorphe, au (*CdTe*), au sélénure de cuivre indium gallium (*CIGS*) et au sulfure de cuivre et d'étain-zinc (*CZTS*).

Les technologies photovoltaïques de troisième génération comprennent les *DSSC*, les photovoltaïques organiques, les quantum dots et les Pérovskites. Ces nouvelles technologies doivent combinées plusieurs propriétés notamment des rendements élevés, une bonne stabilité et un faible coût de fabrication afin de pouvoir rivaliser avec la technologie silicium. Pour ces raisons, les recherches se sont focalisées durant ces dernières années sur les cellules solaires à base de matériaux Pérovskites hybrides, grâce à l'augmentation spectaculaire de leurs rendements.

Comme l'illustre la Figure 1.9, les PSC ont montré une très grande évolution de leur rendement qui est passé de 2,2% à 25,2% entre 2006 et 2019, montrant une perspective intéressante pour leur commercialisation. La première utilisation des Pérovskites dans le solaire a été dans les cellules à colorant, ou cellules de Graetzel [42]. Cette cellule solaire à base d'électrolyte liquide avait un rendement de conversion (*PCE*) de 3% en 2009 et cependant n'avait pas attiré l'attention en raison de ses faibles rendements et stabilité. Trois ans plus tard, des *PSC* ont atteint un rendement de 10% ouvrant ainsi la porte à la course au rendement.

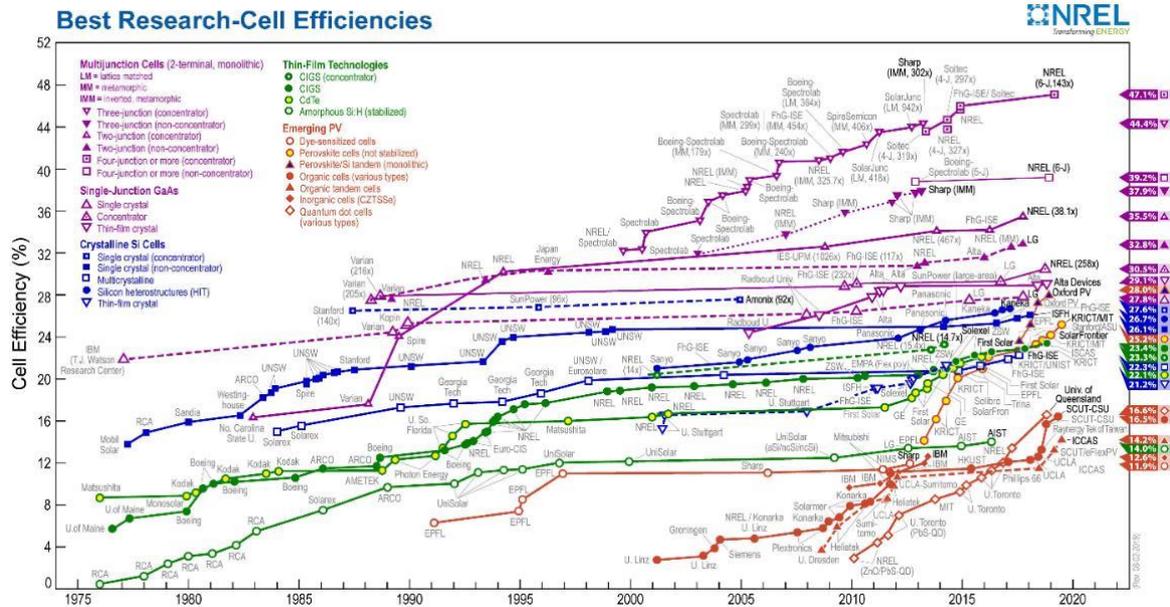


Figure 1.9 : l'évolution des meilleurs rendements des cellules solaires en laboratoire depuis le début de l'énergie photovoltaïque jusqu'à nos jours pour les différentes générations.

Dès lors, grâce aux travaux de recherche intensifs déployés au cours des dernières années, les efficacités de ces cellules ont très rapidement évolué en seulement quatre ans pour atteindre les 21% en fin 2015. A l'heure actuelle, le rendement record certifié est de 25,2% plaçant ainsi cette technologie parmi les meilleures des technologies actuellement présentes, et comme première candidate pour rivaliser avec la technologie c-Si dans un futur proche [43-45].

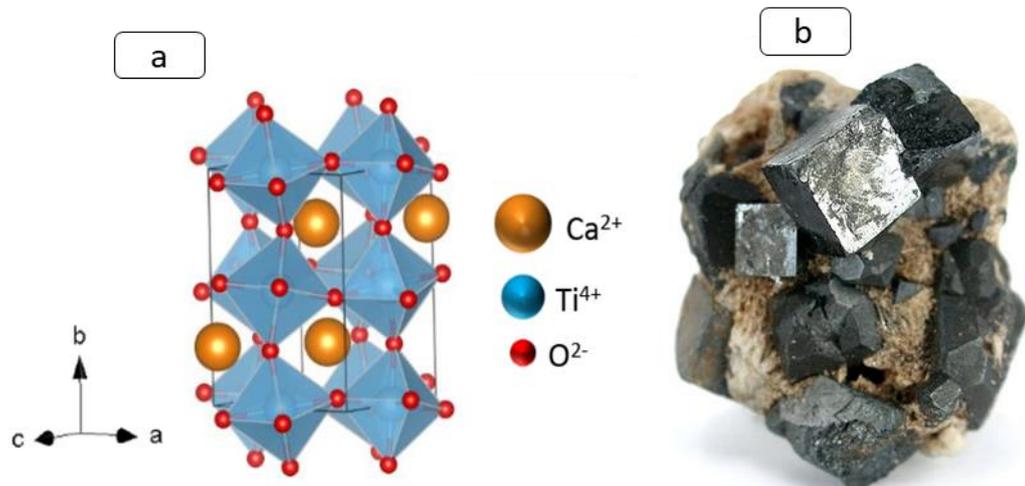
### 1.3 Les Pérovskites

Les matériaux pérovskite depuis leur découverte en 1839 n'ont arrêté de susciter l'intérêt des chercheurs dans le monde entier. Dans cette partie nous expliquons l'historique de la famille des Pérovskites de leur découverte jusqu'à nos jours, ainsi qu'une description plus développée à propos des Pérovskites halogénées, lesquelles concernent directement le contenu de cette thèse.

#### 1.3.1. Présentation des pérovskites

La pérovskite désigne originellement un minéral du titanate de calcium de formule  $CaTiO_3$ . On appelle plus généralement pérovskites les minéraux de même

structure. Cette structure cristalline, dont la formule chimique générale  $ABX_3$  peut accueillir une multitude de combinaisons élémentaires différentes constitue la classe de minéraux la plus abondante sur Terre.



**Figure 1.10 :** (a) structure cristalline du Titanate de Calcium. (b) Photographie du Minéral pérovskite  $CaTiO_3$

La pérovskite  $CaTiO_3$  cristallise dans le système cristallin orthorhombique, avec un groupe d'espace  $Pbnm$ . À température ambiante, les paramètres de maille sont  $a = 538,8 \text{ pm}$ ,  $b = 544,7 \text{ pm}$  et  $c = 765,4 \text{ pm}$ . Cela donne un volume de maille de  $0,2246 \text{ nm}^3$  et une masse volumique de  $4,02 \text{ g/cm}^3$ . Le titane ( $Ti$ ) est entouré de six ions oxygène ( $O^{2-}$ ) dans un environnement octaédrique, ce qui signifie qu'il a une coordination de 6. La longueur moyenne de liaison  $Ti-O$  est de  $197 \text{ pm}$ . Le calcium ( $Ca$ ) a douze ions oxygène ( $O^{2-}$ ) comme voisins, dans un environnement très déformé. Sa coordination est de 12. Les longueurs de liaison  $Ca-O$  varient entre  $240$  et  $323 \text{ pm}$ , avec une moyenne de  $273 \text{ pm}$ . Les atomes d'oxygène sont répartis sur deux sites non équivalents, notés  $O_1$  et  $O_2$ . Les deux types d'oxygène sont entourés de deux ions  $Ti^{4+}$  et quatre ions  $Ca^{2+}$  dans un environnement octaédrique déformé. Les longueurs moyennes de liaison sont les suivantes :  $O_1-Ti = 195 \text{ pm}$ ,  $O_1-Ca = 273 \text{ pm}$ ,  $O_2-Ti = 196 \text{ pm}$  et  $O_2-Ca = 273 \text{ pm}$  [46].

### 1.3.2. De la découverte de $CaTiO_3$ à aujourd'hui

Les pérovskites, matériaux cristallins dotés d'une configuration structurale distincte, tirent leur dénomination du minéralogiste russe Lev Aleksevich von Perovski, dont l'inspiration a donné lieu à leur appellation. Leur trajectoire prend son origine en 1839, lorsque Gustav Rose, lors d'une expédition en Russie dans les montagnes de l'Oural, fait la découverte d'un minéral composé de  $CaTiO_3$ . Cet événement inaugure une série d'avancées et d'applications polymorphes en lien avec les pérovskites [47].

En 1955, le physicien américain Charles Kittel a proposé d'utiliser la pérovskite comme matériau pour la fabrication de transducteurs électromécaniques. Il a montré que la pérovskite avait une forte réponse piézoélectrique, c'est-à-dire qu'elle se déformait sous l'effet d'un champ électrique, ou qu'elle produisait une tension électrique sous l'effet d'une contrainte mécanique. Il a également montré que la pérovskite avait une faible perte diélectrique, c'est-à-dire qu'elle ne dissipait pas beaucoup d'énergie sous forme de chaleur lorsqu'elle était soumise à un champ électrique alternatif. Il a suggéré que la pérovskite pouvait être utilisée pour réaliser des transducteurs à haute fréquence et à haute puissance, comme des sonars ou des radars. [48]

Déjà en 1884, on trouve trace de la synthèse de la première Pérovskite halogénée  $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$ . Cette dernière, bien que la résolution de sa structure cristalline soit survenue ultérieurement, s'avère être une Pérovskite hybride halogénée 2D. L'usage du terme "hybride" provient de l'association "hybride organique-inorganique", du fait que les cations A' intercalaires sont, dans ce cas, de nature organique [49,50].

En 1893, les premières synthèses de Pérovskites inorganiques halogénées 3D  $CsPbX_3$  voient le jour (avec  $X = F, Br, Cl$ ). Toutefois, c'est seulement en 1957 et 1958 que leurs structures ainsi que leur propriété de photoconductivité ont été éclairées. En 1978, émergent les premières Pérovskites 3D hybrides halogénées

$MAPbX_3$  (avec  $X = I, Br, Cl$ ). Le développement des Pérovskites halogénées s'est substantiellement accéléré depuis les années 1990. Leurs propriétés ont éveillé l'intérêt de la communauté scientifique et ne cessent de la surprendre. [51]

En 2001, est consignée la première synthèse de nanoparticules de  $CsPbBr_3$ , marquant le début d'un engouement pour les nanoparticules de Pérovskites halogénées  $CsPbX_3$ ,  $MAPbX_3$  et  $FAPbX_3$ , particulièrement dans les domaines de la photoluminescence et de l'électroluminescence. Ces nanoparticules affichent des rendements quantiques de photoluminescence s'approchant de 100 % et produisent des spectres d'émission favorables à la création de diodes électroluminescentes (*LEDs*) avec des rendements quantiques externes (*QE*) avoisinant les 30 % [52].

En 2009, T. Miyasaka et son équipe concrétisent la première *PSC*, atteignant un rendement de 3,8 %. Cette *PSC* est basée sur la Pérovskite hybride halogénée *MAPI*, laquelle s'imposera rapidement comme une référence dans ce domaine en constante évolution [53,54].

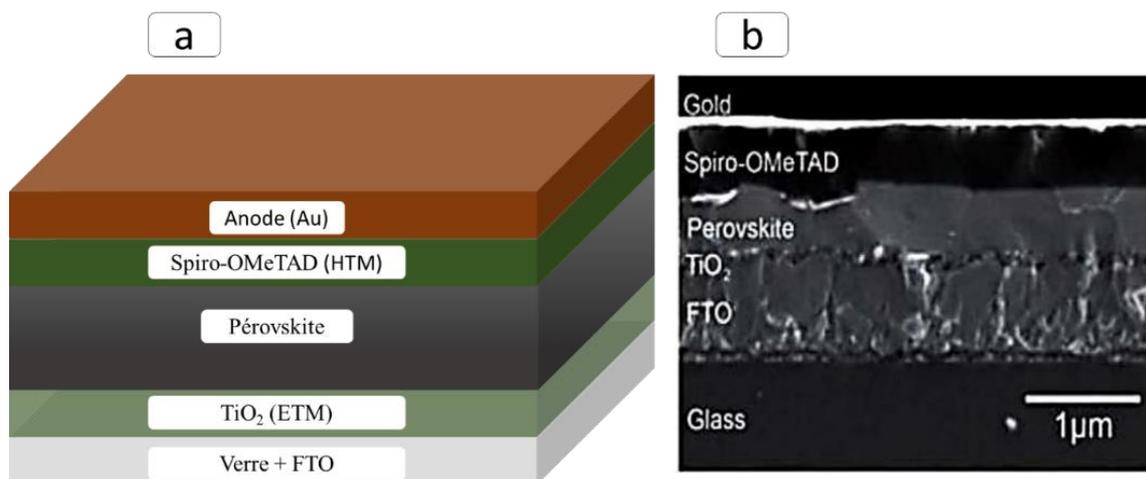
### 1.3.3. Cellules solaires Pérovskites (PSC)

L'utilisation des pérovskites pour l'application photovoltaïque a débuté avec les travaux du groupe du professeur Miyasaka. En effet pour la première fois en 2009 ils décrivent l'utilisation de pérovskite hybride dans des *DSSC*. Des performances atteignant 3.81% de rendement sont alors enregistrées. En 2012 les premières *PSC* voient véritablement le jour grâce au professeur Grätzel et au professeur Park. Ils ont l'idée de remplacer les électrolytes liquides utilisés dans les dispositifs *DSSC* par des couches solides, rendant leurs cellules solaires d'autant plus stables car limitant la dissolution de la pérovskite par l'électrolyte. Ils utilisent alors des nano cristaux de pérovskite *MAPI*, cette dernière pénètre par infiltration une couche transporteuse d'électrons (Electron Transfer Layer - *ETL*) mésoporeuse. Leur seconde innovation provient de l'utilisation d'une couche transporteuse de trous (Hole Transport Layer - *HTL*) solide, leur choix se porte alors sur la *spiro-OMeTAD*. La troisième avancée majeure dans le domaine a été réalisée par le professeur Snaith quelque temps après,

cette avancée a été constituée de plusieurs éléments clés [55]. Le premier a été l'utilisation d'une pérovskite *MAPI* dopée au chlore permettant une amélioration des performances et de la stabilité. Le second a été l'utilisation d'une structure nanoporeuse d'alumine à la place de la structure en  $TiO_2$  permettant une amélioration nette de la tension de circuit ouvert et illustrant le caractère ambivalent des pérovskites (absorbeurs et transporteurs de charge). Ces avancées ont permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 10,9 %. Le développement de ce type d'architecture a ouvert la voie aux *PSC* développées aujourd'hui dans les laboratoires.

### 1.3.3.1. Description

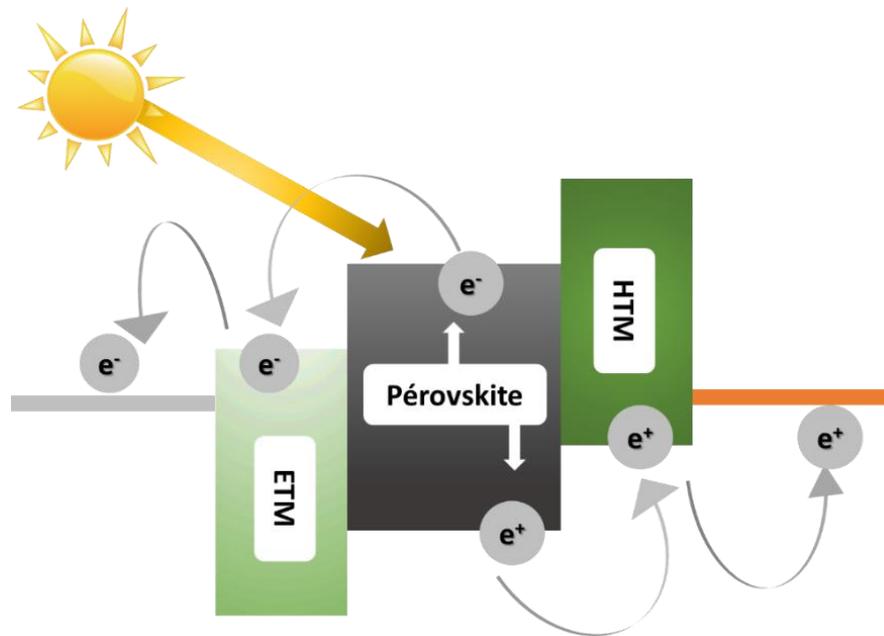
Une *PSC* est constituée d'un substrat en verre sur lequel est déposé l'oxyde d'étain dopé au fluor (*FTO*), et sur *FTO* est déposé le dioxyde de titane  $TiO_2$ . Le  $TiO_2$  sert à améliorer le transport d'électrons. La couche active est constituée d'un matériau pérovskite. Pour améliorer le transport de trous, une couche de *spiro-OMeTAD* est déposée entre l'électrode en *Or*. La structure obtenue est représentée sur la *Figure 1.11*.



**Figure 1.11 :** (a) Structure typique d'une cellule solaire en pérovskite. (b) La topographie réalisée avec le microscope électronique à balayage MEB d'une cellule à pérovskite de type verre/*FTO*/ $TiO_2$ /Pérovskite/*Spiro-OMeTAD*/*Au*.

La couche pérovskite est excitée lors de l'illumination, produisant une paire électron-trou. Les porteurs de charges peuvent alors diffuser vers une interface où les électrons sont injectés dans la bande de conduction (*BC*) de l'*ETL* tandis que les trous

sont transportés vers la bande de valence ( $BV$ ) du  $HTL$ . Enfin, les électrons et les trous sont alors collectés par les électrodes conductrices.



*Figure 1.12 : Principe d'une cellule solaire en pérovskite.*

Le processus est thermodynamiquement favorable lorsque les niveaux d'énergie des  $BV$  et de  $BC$  des couches s'alignent de telle sorte que le transport des électrons passe à un niveau d'énergie inférieur tandis que le transport des trous passe à des niveaux d'énergie plus élevés.

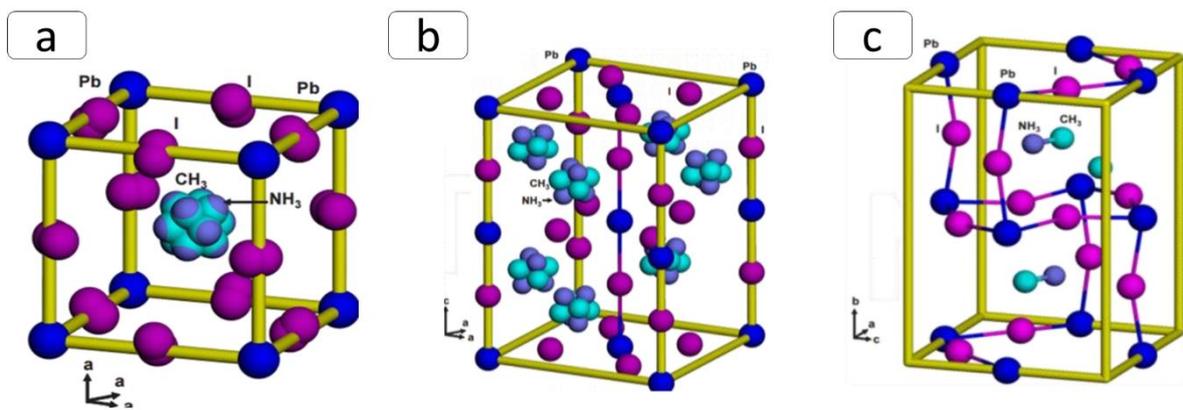
Nous pouvons imaginer que dans le cas où le matériau pérovskite possède un gap faible, il absorbe une grande partie du spectre solaire. Pour cette raison, la valeur de  $E_g$  est une des caractéristiques les plus importantes pour le rendement d'une cellule solaire. D'autres limitations fondamentales conditionnent le rendement tel que le rayonnement du corps noir, les recombinaisons radiatives inévitables ou bien le facteur de Carnot.

Shockley et Queisser ont défini pour une cellule solaire mono-jonction un rendement théorique maximum en fonction de l'énergie  $E_g$ . Cette limite maximum est calculée en comparant la quantité d'énergie électrique extraite par rapport à l'énergie solaire incidente. À partir de là, le rendement théorique maximum que l'on peut espérer est de 33,7% pour une  $E_g=1,37\text{ eV}$ . Plus précisément, une cellule solaire

peut transformer en électricité  $337 \text{ W/m}^2$  pour une puissance incidente de  $1000 \text{ W/m}^2$ . Il y a plusieurs concepts et architectures de cellules qui permettent d'aller au-delà de cette limite, tels que les cellules solaires multi-jonctions et les cellules solaires à porteurs chauds. Les cellules multi-jonctions combinent les matériaux avec différentes valeurs de gap électronique. Chaque matériau absorbe la lumière d'une longueur d'onde spécifique dans le spectre solaire et génère le courant. Ainsi, le courant total généré par l'ensemble de la cellule est amélioré [56].

### 1.3.3.2. La couche active pérovskite

Les pérovskites aux halogénures organiques-inorganiques sont des pérovskites dans lesquelles l'anion  $X$  est un halogène ( $Cl$ ,  $Br$  ou  $I$ ) et le cation  $A$  est un cation organique, généralement de méthylammonium  $CH_3NH_3^+$  ( $MA$ ), de formamidinium  $CH(NH_2)_2^+$  ( $FA$ ) ou inorganique, de césium  $Cs^+$ . Le cation  $B$  est un cation métallique, souvent de plomb  $Pb^{2+}$  ou d'étain  $Sn^{2+}$ . La formule générale  $ABX_3$  est donc utilisée pour représenter la composition chimique des pérovskites aux halogénures organiques-inorganiques, la structure cristalline adoptée par ces composés dépend fortement de la température [57-60].



**Figure 1.13 :** Les 3 structures cristallines possibles de la MAPI : (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique

Le facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ) est un nombre sans dimension qui mesure la stabilité et la distorsion des structures cristallines. Il peut être utilisé pour calculer la compatibilité d'un ion avec une structure cristalline. Le facteur  $t$  se calcule à partir du rapport des rayons ioniques [61,62] :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

Où  $r_A$  est le rayon du cation A,  $r_B$  est le rayon du cation B, et  $r_X$  est le rayon de l'halogène.

Dans une structure pérovskite cubique, le paramètre de maille  $a$  peut-être calculé à partir de l'équation suivante :

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_X) = 2(r_B + r_X)$$

La valeur du facteur de tolérance détermine la symétrie et la distorsion de la structure pérovskite. Le tableau suivant donne des exemples des variantes structurales adoptées en fonction de la valeur du facteur de tolérance  $t$  (la valeur  $t = 1$  correspond au cas idéal où les ions  $A$  et  $X$ ,  $B$  et  $X$  sont respectivement tangents entre eux).

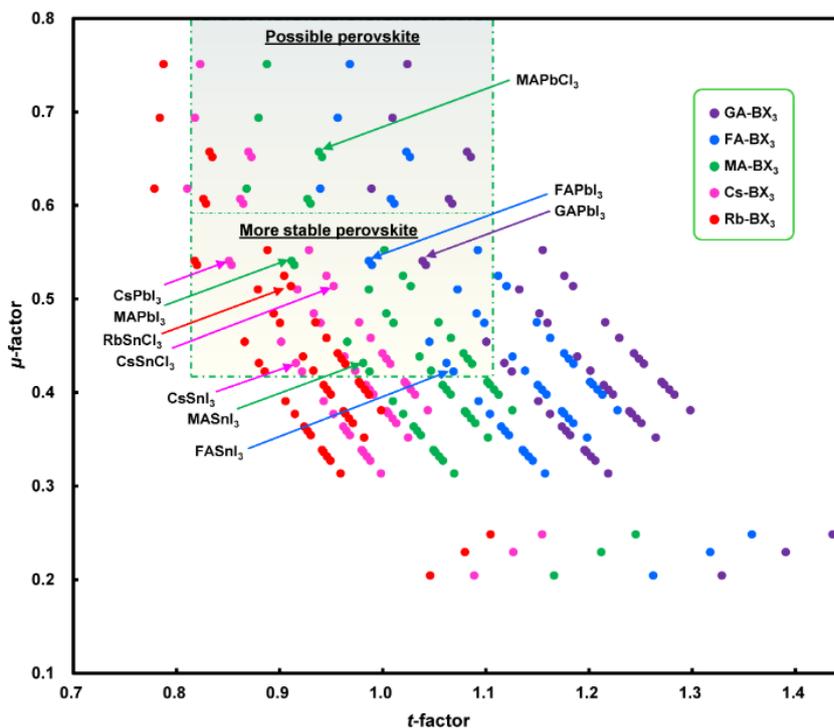
**Tableau 1.1** : Prévion du système cristallin probable adapté par un pérovskite grâce au calcul de son facteur de tolérance de Goldsmith.

Valeurs de $t$	Symétrie
$t > 1$	Hexagonale ou tétragonale
$0,9 < t < 1$	Cubique
$0,71 < t < 0,9$	Orthorhombique ou rhomboédrique
$t < 0,71$	Autres structures

Une autre méthode d'estimation est le calcul du facteur octaédrique ( $\mu$ ) qui est spécifiquement utilisé pour déterminer le basculement entre les sites  $B$  et  $X$  car  $t$  n'est pas une option suffisante pour décrire la stabilité de la structure cristalline.  $\mu$  est exprimé par :

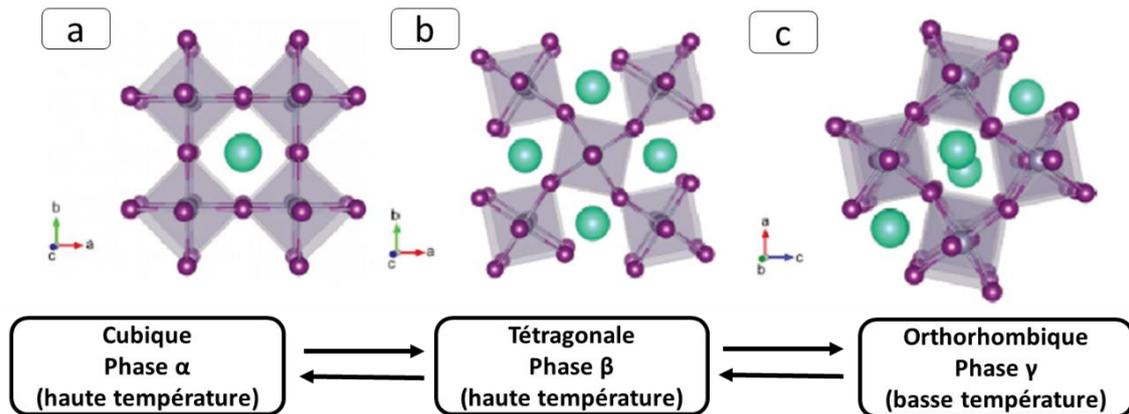
$$\mu = \frac{r_B}{r_X}$$

Par conséquent, les valeurs  $t$  et  $\mu$  sont essentielles pour définir la stabilité de la structure cristalline de la pérovskite. La taille ionique effective du cation et des anions choisis modifie la symétrie des cristaux de pérovskite. Les valeurs  $t$  et  $\mu$  de différents composés pérovskites sont illustrées sur la *Figure 1.14* [62]. A partir de ces considérations géométriques, un domaine d'existence des pérovskites  $3D$  a été déterminé. Par exemple, les pérovskites halogénées  $3D$  se forment si le facteur octaédrique est compris entre 0.442 et 0.895 et le facteur de tolérance entre 0.813 et 1.107



*Figure 1.14* : Le facteur de tolérance et octaédrique pour différents composés pérovskites. Réimprimé à partir de [63],

La phase pérovskite est stabilisée à haute température tandis que la phase orthorhombique est obtenue à plus basse température. On passe de la structure cubique à la phase tétragonale par une rotation des octaèdres  $BX_6$  selon l'axe  $c$ . Puis de la structure tétragonale à orthorhombique par une rotation de la même amplitude des octaèdres sur les axes  $a$  et  $c$  et une rotation sur l'axe  $b$ . La rotation des octaèdres permet à la structure pérovskite de se déformer pour accommoder les différences de tailles entre les ions et ainsi conserver la structure  $3D$  [58].



**Figure 1.15 :** Transition de phase entre les systèmes cristallins des pérovskites  $ABX_3$  (A : Vert, B : gris, X : Violet). (a) Cubique ; (b) tétragonal et (c) orthorhombique, par la rotation des octaèdres  $BX_6$ .

## 1.4. Pérovskite halogénée

Les pérovskites aux halogénures sont des matériaux qui présentent plusieurs avantages par rapport à d'autres matériaux pour les cellules solaires, tels que le silicium, le  $CdTe$  ou les CIGS.

### 1.4.1. Composition

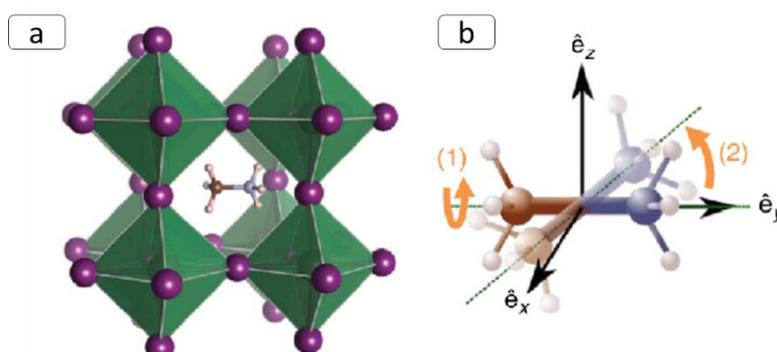
Les pérovskites aux halogénures peuvent être des matériaux hybrides qui combinent des cations organiques ou inorganiques, des cations métalliques et des anions halogénures. Les composés utilisés pour synthétiser les pérovskites aux halogénures sont généralement obtenus par des réactions chimiques entre des précurseurs solubles dans des solvants organiques ou aqueux. Par exemple, on peut obtenir du  $FAPbI_3$  en faisant réagir de l'iodure de formamidinium  $FAI$  avec de l'iodure de plomb  $PbI_2$  dans une solution de diméthylformamide ( $DMF$ ) ou de diméthylsulfoxyde ( $DMSO$ ). On peut ensuite déposer la solution sur un substrat et la chauffer pour former une couche mince de  $FAPbI_3$  [64-67].

#### 1.4.1.1. Les cations organiques ou inorganiques A

Les cations organiques ou inorganiques A dans  $ABX_3$  ont un rôle de stabilisation de la structure cristalline et de modulation de la largeur de la bande

interdite. La largeur de la bande interdite est la différence d'énergie entre la  $BV$  et la  $BC$  d'un matériau, plus la largeur de la bande interdite est faible, plus le matériau absorbe des longueurs d'onde plus longues du spectre solaire et plus il a un potentiel de conversion élevé.

Parmi les cations organiques ou inorganiques les plus utilisés pour synthétiser des pérovskites aux halogénures, on peut citer le  $(MA)$ . C'est le premier cation organique à avoir été utilisé pour réaliser des  $PSC$  aux halogénures. Il a une taille relativement petite, ce qui lui permet de s'adapter à différents cations  $B$  et  $X$ . Il a aussi une bonne stabilité thermique et une tendance à se réorienter dans la structure pérovskite. Cependant, il donne des pérovskites avec des largeurs de bande interdite relativement élevée, ce qui limite son absorption de la lumière solaire. Par exemple, le  $MAPI$  a une largeur de bande interdite d'environ  $1,55\text{ eV}$  [53-54].



**Figure 1.16 :** (a) Structure cristalline de la pérovskite hybride  $MAPbI_3$  dans la phase cubique. (b) Schéma de deux réorientations possibles du cation  $CH_3NH_3^+$  (1) rotation du méthyle ou de l'ammonium autour de l'axe C-N (C : bleu et N : marron, l'axe est indiqué par la ligne verte en pointillés) ; (2) réorientation de toute la molécule via une rotation autour de l'axe C-N lui-même.

Le  $FA$  est un cation organique de formule  $CH(NH_2)_2^+$ , qui peut être obtenu par la réaction du formamide ( $CH_3NO$ ) avec l'ammoniac ( $NH_3$ ). Il a une structure tétraédrique, avec un atome de carbone lié à deux atomes d'hydrogène et deux groupes amine ( $NH_2$ ). Le  $FA$  a été introduit pour remplacer le  $MA$  dans les pérovskites aux halogénures, afin de réduire la largeur de bande interdite. Le  $FA$  a

une taille plus grande que le *MA*, ce qui lui confère une meilleure compatibilité avec les anions iodure (*I*), qui sont les plus utilisés dans les pérovskites aux halogénures. Le *FA* a aussi une meilleure stabilité face à l'humidité et à la lumière que le *MA*. L'humidité peut provoquer la dissolution ou l'hydrolyse des pérovskites aux halogénures, ce qui conduit à la formation de composés indésirables comme l'hydroxyde de plomb  $Pb(OH)_2$  ou le carbonate de plomb  $PbCO_3$ . La lumière peut provoquer la décomposition des cations organiques, ce qui diminue la stabilité chimique des pérovskites aux halogénures. Le *FA* est moins sensible à ces facteurs de dégradation que le *MA*, car il a une liaison *C-N* plus forte et une structure moins symétrique qui limite les rotations moléculaires. *FAPbI<sub>3</sub>* est une pérovskite aux halogénures qui a une largeur de bande interdite d'environ 1,48 eV, ce qui lui permet d'absorber des longueurs d'onde jusqu'à 837 nm du spectre solaire. Il a aussi une bonne stabilité thermique et optique, ainsi qu'une forte absorption de la lumière solaire. Le rendement des *PSC* à base de *FAPbI<sub>3</sub>* a atteint 25,2 % en 2019, ce qui est supérieur aux cellules solaires à base de silicium [68-71].

Le césium  $Cs^+$  est un cation inorganique qui a été ajouté aux pérovskites aux halogénures pour stabiliser leur structure cubique à haute température et améliorer leur performance photovoltaïque. Il a une taille plus petite que les cations organiques, ce qui lui permet de s'insérer facilement dans les espaces vides entre les octaèdres  $BX_6$ . Le  $Rb^+$ , est un cation inorganique qui a été utilisé en combinaison avec le césium ou le *FA* pour optimiser la composition des pérovskites aux halogénures. Il a une taille légèrement plus grande que le césium, ce qui lui confère une meilleure interaction avec les anions halogénures. Mais  $CsPbI_3$  et  $RbPbI_3$  ont une trop grande largeur de bande interdite d'environ 1,74 eV [72-76].

On a aussi le guanidinium, de formule  $CH_5N_3^+$  un cation organique qui a été proposé comme alternative au *FA* ou au *MA* pour synthétiser des pérovskites aux halogénures. Il a une taille plus grande que les autres cations organiques, ce qui lui permet d'occuper plus d'espace dans la structure pérovskite et d'améliorer sa stabilité thermique et optique [77]. Mais ce dernier a tendance à former des structure

bidimensionnelles (2D) ou zéro-dimensionnelles (0D) à cause de son trop grand rayon ionique.

#### 1.4.1.2. Les cations métalliques B

Les cations métalliques  $B$  sont au centre des octaèdres  $BX_6$  qui forment la structure cristalline et déterminent les propriétés optiques et électroniques du matériau. Les propriétés optiques et électroniques sont liées à la largeur de la bande interdite, au coefficient d'absorption, à la mobilité et à la durée de vie des porteurs de charge (électrons et trous) dans le matériau.

Le plomb  $Pb^{2+}$  est le cation métallique le plus courant, car il a une taille adaptée aux anions iodure ( $I$ ).  $Pb$  a un rayon ionique d'environ  $1,2 \text{ \AA}$ . Ainsi, il permet d'obtenir un facteur de tolérance plus proche de la valeur idéal ( $CsPbI_3$  : 0,83,  $MAPbI_3$  : 0,94,  $FAPbI_3$  : 0,99). Le plomb a une énergie de liaison faible avec les anions halogènes, ce qui entraîne une largeur de bande interdite relativement faible. Toutefois, la présence de plomb dans les pérovskites halogénées pose des problèmes environnementaux et sanitaires, car il s'agit d'un matériau toxique et soluble. Le plomb peut se dissoudre dans l'eau et dans d'autres solvants, ce qui représente un risque de contamination en cas de fuite ou de dégradation des panneaux solaires à base de pérovskites [78-80]. D'autres métaux tel que le bismuth ( $Bi^{3+}$ ), le cuivre et l'étain ont été étudiés comme alternative au plomb pour réduire la toxicité des pérovskites aux halogénures. Le bismuth est moins soluble que le plomb dans l'eau, ce qui lui confère une meilleure stabilité face à l'humidité et à la température. Toutefois,  $Bi^{3+}$  a une valence plus élevée que le plomb, ce qui implique une compensation de charge par des défauts ou des dopants. Le bismuth peut être partiellement remplacé par du sodium  $Na^+$  ou du potassium  $K^+$  pour maintenir la neutralité électrique. Il peut également former des phases mixtes avec le plomb, comme  $MAPb_{(1-x)}Bi_xI_3$ , qui présentent des propriétés photovoltaïques intéressantes [81-83]. Le cuivre  $Cu^{2+}$  est plus réducteur que le plomb, ce qui lui permet de s'insérer facilement dans les octaèdres  $BX_6$ . Cependant, le cuivre a tendance à s'oxyder en  $CuO$ , ce qui modifie la structure et la stabilité des pérovskites.  $Cu^{2+}$  peut lui aussi

former des phases mixtes avec le plomb, comme  $MAPb_{(1-x)}Cu_xI_3$ , qui présentent des propriétés photovoltaïques variables en fonction du rapport  $Pb/Cu$ . Le cuivre peut également former des pérovskites pures, comme  $MACuI_3$ , mais celles-ci sont instables à l'air et se décomposent rapidement en  $CuI$  et  $I_2$  [84]. La substitution du plomb par l'étain dans les pérovskites aux halogénures a été beaucoup étudié, cela a l'avantage de réduire la toxicité des matériaux. Toutefois, l'étain a une énergie de liaison plus forte avec les anions halogènes que le plomb, cela stabilise le matériau mais entraîne une largeur de bande interdite plus élevée, de l'ordre de 2 à 3 eV ce qui est moins favorable pour le photovoltaïque [85-87].

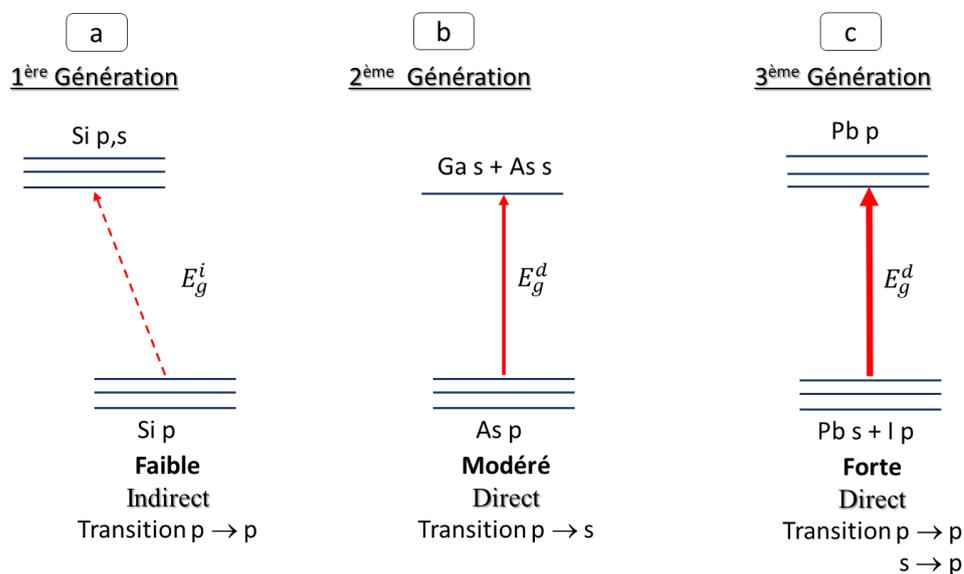
#### 1.4.1.3. Les anions halogénures X

La nature de l'halogène X dans les pérovskites  $ABX_3$  a un effet sur la largeur de la bande interdite et la stabilité du matériau. En général, plus l'anion halogène est petit, plus la largeur de la bande interdite est grande et plus la stabilité du matériau est faible [88]. Par exemple, le  $FAPbCl_3$  a une largeur de bande interdite de 3,1 eV, ce qui correspond à une absorption de la lumière dans l'ultraviolet, avec une structure orthorhombique. Le  $FAPbBr_3$  a une largeur de bande interdite de 1,9 eV, ce qui correspond à une absorption de la lumière dans le visible. Le  $FAPbI_3$  a une largeur de bande interdite de 1,48 eV mais il a une structure cubique instable à température ambiante. La substitution partielle ou totale de l'iode par le brome ou le chlore dans la pérovskite  $ABX_3$  permet donc d'ajuster la largeur de la bande interdite en fonction du spectre solaire à absorber. Le  $FAPbI_{3-x}Cl_x$  a une largeur de bande interdite comprise entre 1,48 et 3,1 eV selon la valeur de x. Cependant, cette substitution implique aussi un compromis entre la largeur de la bande interdite et la stabilité du matériau. En effet, plus il y a de brome ou de chlore dans la pérovskite  $FAPbX_3$ , plus il y a de distorsion dans la structure pérovskite et plus il y a de risque de dégradation de la structure pérovskite cubique souhaitée [45].

#### 1.4.2. Propriété optoélectronique

### 1.4.2.1. Propriétés optiques

Les pérovskites 3D halogénées hybrides  $APbX_3$  sont des semiconducteurs dont la bande interdite est directe [89]. Des calculs avec la méthode de la densité fonctionnelle théorique ont montré que la structure électronique de la phase cubique  $APbI_3$  est dominée par les caractéristiques de la liaison  $Pb-X$ . Le haut de la  $BV$  est constitué principalement des états anti-liants ( $\sigma$ ) de l'orbitale  $6s$  de  $Pb$  et de l'orbitale  $p$  de  $X$ , et le bas de la  $BC$  est constitué des états anti-liants ( $\sigma$ ) de l'orbitale  $6p$  de  $Pb$  et de l'orbitale  $s$  de  $X$ . Malgré ces états d'hybridation, les orbitales  $6p$  de  $Pb$  et les orbitales  $p$  de  $X$  dominent respectivement le minimum de la  $BC$  et le maximum de la  $BV$ , puisque les électrons de l'orbitale  $6s$  de  $Pb$  forment un doublet liant qui ne se délocalise pas de cette orbitale. Ainsi les transitions des états de la  $BV$  vers les états de la  $BC$  s'effectuent des orbitales  $s$  de  $Pb$  et  $p$  de  $X$  vers les orbitales  $p$  de  $Pb$  (Figure 1.17) [90-102]. Grâce à cette configuration électronique, les pérovskites halogénées ont une absorption optique plus importante que les matériaux conventionnels comme le silicium (1<sup>ère</sup> génération) ou le  $GaAs$  (2<sup>ème</sup> génération).



**Figure 1.17 :** Schéma illustrant l'absorption optique des absorbeurs employés dans les différentes technologies photovoltaïques : (a) Silicium (1<sup>ère</sup> Génération), (b)  $GaAs$  (2<sup>ème</sup> Génération) et pérovskite (3<sup>ème</sup> Génération).

Les matériaux pérovskites halogénés absorbent largement dans le domaine du visible avec un début d'absorption abrupt comparable aux absorbeurs *GaAs* et *CdTe*. Typiquement la pérovskite *MAPI* a une largeur de bande interdite directe de 1,5 eV (correspondant à un début d'absorption à partir de 800 nm).

Son coefficient d'absorption optique est plus élevé que celui des semiconducteurs conventionnels utilisés comme absorbeur dans les cellules photovoltaïques tels que le *c-Si*, le silicium amorphe (*a-Si*), *GaAs*, *CdTe*, et *CIGS*. Le coefficient d'absorption optique de la pérovskite est dû à sa largeur de bande interdite directe et à la transition *p-p* [132].

En effet, comme mentionné précédemment la transition entre les orbitales *p* de *X* et les orbitales *p* de *Pb* est possible. Cette transition est plus forte que les transition *p-s* qui ont eu lieu dans l'absorbeur *GaAs* par exemple. L'orbitale *p* qui caractérise le minimum de la *BC* a une densité d'état plus grande que l'orbitale *s* dans le *GaAs*. Ceci est à l'origine des différences observés au niveau des coefficients d'absorption de ces matériaux. L'avantage des pérovskites halogénés est que cette forte absorption dans le domaine du visible est réalisée avec des couches minces d'environ 300 nm d'épaisseur contre environ 300 μm avec le *c-Si* et environ 1 μm avec *GaAs* ou *CdTe*. Un autre atout de ces matériaux *ABX<sub>3</sub>*, est la possibilité de moduler leur largeur de bande interdite dans le domaine du visible jusqu'à l'infrarouge en fonction de la nature du cation métallique  $B^{2+}$  ( $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ) et de l'anion *X* (*Cl*, *Br* et *I*).

#### 1.4.2.2. Propriétés électroniques

En plus de ces excellentes propriétés d'absorption, les matériaux *ABX<sub>3</sub>* possède un caractère ambipolaire puisqu'ils sont capables de conduire aussi bien les électrons que les trous [103]. Les excitons générés par l'absorption de la lumière par la *FAPV* sont de type Wannier-Mott à cause de leur grand rayon de Bohr (22 Å). Ils ont une faible énergie de liaison d'environ 10 meV. Ainsi la majorité des excitons se dissocient en porteurs de charge (électrons et trous) à température ambiante [104,105]. La faible masse effective de ces porteurs de charges leur confère des

mobilités élevées allant de 7,5 à 12,5  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour les électrons et de 66  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour les trous. De plus, le piégeage des porteurs de charge s'effectue lentement, dans un temps de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Ceci est notamment attribué à la nature du matériau qui est un semiconducteur direct, pour lequel la recombinaison Auger est faible par rapport aux transitions radiatives. Par conséquent, les porteurs de charge dans la pérovskite sont caractérisés par de longues distances de diffusion, c'est-à-dire la distance moyenne qui peut être effectuée par un porteur avant qu'il se recombine. Plus la longueur de diffusion est élevée, plus le nombre d'électrons et de trous qui atteindront les électrodes situées de part et d'autre de l'absorbeur pour créer un courant électrique dans la cellule photovoltaïque est grand [106-108]. La longueur de diffusion des charges est de 100 *nm* pour  $\text{FAPbI}_3$  [109] et d'environ 1  $\mu\text{m}$  pour  $\text{FAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  [110]. Par ailleurs, les pérovskites sont très tolérantes aux défauts ponctuels grâce à la nature anti-liante de leur orbitale de valence. Les défauts intrinsèques tels que les lacunes et les joints de grains, créent seulement des pièges de niveau peu profond dans la largeur de bande interdite (typiquement 0,05 eV au-dessus de la BV ou en-dessous de la BC), et n'agissent pas comme centre de recombinaison [111].

### 1.4.3- Instabilité

Le matériau pérovskite étant sensible à certains facteurs, plusieurs méthodes pour lutter contre la dégradation des PSC sous air ambiant (humidité et oxygène) ont été développées, la plus efficace étant l'encapsulation. En effet de nombreuses études se sont intéressées au développement de systèmes d'encapsulations fiables pour les PSC. Les systèmes les plus courants et les plus simples font appel à des capots de verres et une couche d'encapsulant, le plus couramment utilisé étant l'éthylène acétate de vinyle. Mais ces études ont montré l'importance d'ajouter un joint périphérique pour retarder la pénétration de l'humidité jusqu'à la couche active des cellules [112]. L'encapsulation des PSC représente une solution efficace aux dégradations observées et permet de passer la norme CEI 61215 [113]. Le sujet étant très vaste, il ne sera par conséquent pas étudié dans cette thèse, nous nous limiterons

donc à l'étude et la compréhension des phénomènes de dégradation intrinsèque des PSC.

#### 1.4.3.1-impacte de la température

La loi d'Arrhenius est une relation empirique qui lie la vitesse d'une réaction chimique à la température. Elle s'écrit sous la forme :

$$k = A \exp \left( -E_a/RT \right)$$

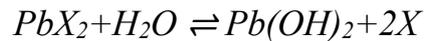
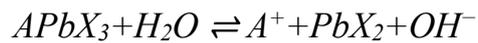
Où  $k$  est la constante de vitesse,  $A$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température absolue. L'énergie d'activation est l'énergie minimale nécessaire pour que les réactifs puissent former les produits [114]. Plus l'énergie d'activation est élevée, plus la réaction est lente. L'énergie d'activation dépend du mode de dégradation du matériau et du milieu réactionnel. Dans le cas de *MAPI*, la dégradation sous vide et en air suit une loi d'Arrhenius avec des énergies d'activation différentes : 1.54 eV sous vide et 0.96 eV en air. Cela signifie que la dégradation sous vide est plus difficile que la dégradation en air, car elle nécessite plus d'énergie pour se produire [115,116]. Le mécanisme de dégradation de *MAPI* implique un échange dynamique de protons entre les cations organiques  $MA^+$  et la cage inorganique  $PbI_3^-$ . Cet échange produit des défauts dans le réseau cristallin et des espèces volatiles comme l'iode, l'ammoniac et le méthanol. Ces espèces volatiles s'échappent du matériau et entraînent sa décomposition. La dégradation de *MAPI* affecte ses propriétés optiques et électriques, ce qui diminue son efficacité comme couche active de cellule solaire. Par exemple, la dégradation entraîne une diminution de l'absorption de la lumière, une augmentation de la résistance série, une diminution de la mobilité des porteurs et une augmentation du courant de fuite [117,118].

La phase non pérovskite de *FAPI* est appelée phase  $\delta$ , qui a une structure hexagonale. Cette phase est jaune et transparente, et n'a pas de propriétés photovoltaïques. La phase pérovskite de *FAPI* est appelée phase  $\alpha$ , qui a une structure

cubique. Cette phase est noire et absorbante, et a un potentiel élevé pour le photovoltaïque. La transition de phase entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\delta$  de *FAPbI<sub>3</sub>* est influencée par la température, la pression, la composition et le traitement du matériau. En général, la phase  $\alpha$  est stable à haute température ( $>150$  °C), tandis que la phase  $\delta$  est stable à basse température ( $<100$  °C). La décomposition de la phase  $\alpha$  en phase  $\delta$  à température ambiante est due à un désordre structural et à une distorsion des octaèdres  $PbI_6$  dans la cage inorganique. Ce processus est irréversible et entraîne une perte d'efficacité des cellules solaires à base de *FAPbI<sub>3</sub>* [119]. Plusieurs stratégies ont été proposées pour stabiliser la phase  $\alpha$  de *FAPbI<sub>3</sub>* à température ambiante, telles que l'ajout de cations alcalins ( $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ) [120,121], l'ajout de nano feuilles 2D  $(PEA)_2PbI_4$  [122], l'ajustement du rapport *FAPbI<sub>3</sub>/PbI<sub>2</sub>*, ou l'utilisation de substrats adaptés [123]. Ces méthodes visent à réduire le désordre structural et la distorsion des octaèdres  $PbI_6$ .

#### 1.4.3.2- impacte de l'humidité

La dissolution des pérovskites hybrides est le processus par lequel les composants inorganiques  $PbI_2$  et organiques *MAI* ou *FAPbI<sub>3</sub>* se dissolvent dans l'eau ou dans l'humidité ambiante. Ce processus est favorisé par la solubilité élevée de ces composants, qui dépend de la température, du *pH* et de la concentration des ions [124]. L'hydrolyse des pérovskites hybrides est le processus par lequel les composants inorganiques et organiques réagissent avec l'humidité ambiante pour former des produits de dégradation [125]. Ce processus est favorisé par la présence de groupes fonctionnels acides ou basiques dans les cations organiques, qui peuvent protoner ou déprotoner les anions halogénures. Les produits de dégradation des pérovskites hybrides sont principalement le plomb métallique, l'oxyde de plomb, l'hydroxyde de plomb, l'iodure d'ammonium, le formiate d'ammonium, le carbonate d'ammonium, le méthanol et l'ammoniac. Ces produits peuvent être volatils, solubles ou insolubles, et affectent les propriétés optiques, électriques et mécaniques des pérovskites hybrides. Le mécanisme de dissolution et d'hydrolyse des pérovskites hybrides peut être représenté par les réactions chimiques suivantes :



*MAPI* est le plus sensible à l'humidité, car il a une faible énergie d'activation pour la dégradation (0.18 eV) et une forte affinité pour l'eau (0.68 mol/g) [126]. La dégradation de *MAPI* commence dès que l'humidité relative dépasse 35 %, et s'accélère avec l'augmentation de la température. *FAPI* est plus stable que *MAPI* face à l'humidité, car il a une énergie d'activation plus élevée pour la dégradation (0.23 eV) et une affinité plus faible pour l'eau (0.22 mol/g). La dégradation de *FAPI* commence à partir de 55 % d'humidité relative, et est plus lente [127]. *CsPbI<sub>3</sub>* est la pérovskite la plus stable face à l'humidité, car il s'agit d'une pérovskite entièrement inorganique, qui n'est pas affectée par l'hydrolyse des cations organiques. La dégradation de *CsPbI<sub>3</sub>* commence à partir de 85 % d'humidité relative, et est très faible même à des températures élevées.

#### 1.4.2.3- impacte de l'oxygène

L'oxygène est un agent oxydant qui peut réagir avec les composants des pérovskites et entraîner leur dégradation. L'oxygène peut pénétrer dans les couches de pérovskites par les pores, les fissures ou les défauts du matériau. *MAPI* est le plus sensible à l'oxygène, car il a une forte affinité pour l'oxygène (0.68 mol/g). L'oxygène peut réagir avec le plomb et l'iode pour former des oxydes, qui sont des produits de dégradation insolubles et colorés. L'oxygène peut également réagir avec les cations organiques ( $MA^+$ ) pour former des radicaux, qui peuvent provoquer la peroxydation lipidique des membranes cellulaires. *FAPI* est plus stable face à l'oxygène, car il a une affinité plus faible pour l'oxygène (0.22 mol/g). L'oxygène peut réagir avec le plomb et l'iode pour former des oxydes, mais à un rythme plus lent que pour *MAPI*. L'oxygène peut également réagir avec les cations organiques

$FA^+$  pour former des radicaux, mais ces derniers sont moins réactifs que ceux de  $MA^+$  [128,129].

### 1.4.3. Le $FAPbI_3$ pour la photovoltaïque

À température ambiante, le  $MAPI$  adopte une valeur de bande interdite de 1,51 eV qui est supérieure à la valeur de bande interdite optimisée (c'est-à-dire 1,34 eV selon la limite de Shockley-Queisser pour les cellules solaires mono-jonction) [56]. De plus, en substituant l'halogène  $I$  par  $Cl^-$  ou  $Br^-$ , cela augmente la valeur de la bande interdite de 1,5 eV à 3,6 eV [66]. Le  $CsPbI_3$  a également une valeur de bande interdite trop élevée de 1,71 eV et se dégrade à travers plusieurs transitions de phase [130]. C'est dans ce contexte que les pérovskite hybride halogéné avec le cation  $FA^+$  ont été étudié.  $FAPI$  fournit une valeur de bande interdite significative de 1,48 eV et adopte une structure plus proche de la structure pérovskite idéale selon les valeurs de  $t$  et de  $\mu$ , pour le  $MAPI$  on a  $t = 0,94$  et  $\mu = 0,541$ , pour le  $CsPbI_3$ ,  $t = 0,851$  et  $\mu = 0,541$  alors que la pérovskite  $FAPI$  affiche  $t = 0,987$  et  $\mu = 0,541$  [45]. Le rendement des cellules solaires à base de  $FAPbX_3$  a atteint 25,2 % en 2019, ce qui est supérieur aux cellules solaires à base de silicium.

## 1.5. Encapsulation de dispositifs

L'encapsulation de dispositifs pérovskites est une technique qui vise à protéger les PSC contre les facteurs environnementaux qui peuvent les dégrader, tels que l'humidité, l'oxygène, la température, la lumière ou les charges mécaniques. L'encapsulation de dispositifs pérovskites consiste à appliquer une couche protectrice sur la surface des PSC, qui peut être organique, inorganique ou hybride. La couche protectrice doit avoir une bonne adhérence, une bonne transparence, une bonne barrière à l'eau et à l'oxygène, une bonne stabilité thermique et chimique, et une faible perméabilité aux gaz.

L'encapsulation de dispositifs pérovskites peut être réalisée par différentes méthodes, telles que le revêtement par enduction centrifuge (spin-coating), le dépôt par évaporation thermique, le dépôt par pulvérisation cathodique, le dépôt par jet

d'encre, le dépôt par électrodéposition ou le laminage. L'encapsulation de dispositifs pérovskites a pour effet d'améliorer la durée de vie et le rendement des PSC. Par exemple, une étude a montré qu'une encapsulation avec du verre trempé et du polyisobutylène pouvait prolonger la durée de vie des PSC à base de MAPI de 500 heures à plus de 1000 heures sous 85 % d'humidité relative et 85 °C. Une autre étude a montré qu'une encapsulation avec du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) pouvait augmenter le rendement des PSC à base de Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.83</sub>MA<sub>0.17</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub> de 18 % à 20 % sous illumination continue [112].

D'autres solutions existent pour stabiliser les cellules, en apportant des modifications au matériau lui-même, le rendant moins sensible à l'humidité et au vieillissement. Parmi ces solutions, la substitution élémentaire constitue une voie intéressante qui sera étudiée dans ces travaux de thèse.

---

**Références :**

- 1- Gaz à effet de serre (climat.be) <https://climat.be/changements-climatiques/causes/gaz-a-effet-de-serre>
  - 2- Schuller, M., & STOKKINK, D. (2016). Réchauffement climatique et migration: zoom sur un phénomène méconnu. *Collection Notes d'analyse*.
  - 3- Swynghedauw, B. (2009). Consequences medicales du rechauffement climatique. *La Presse Médicale*, 38(4), 551-561.
  - 4- Kergomard, C. (2012). Changement climatique: certitudes, incertitudes et controverses. *Territoire en mouvement Revue de géographie et aménagement. Territory in movement Journal of geography and planning*, (12), 4-17.
  - 5- Florides, G. A., & Christodoulides, P. (2009). Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environment international*, 35(2), 390-401.
  - 6- Yan, X. H., Boyer, T., Trenberth, K., Karl, T. R., Xie, S. P., Nieves, V., ... & Roemmich, D. (2016). The global warming hiatus: Slowdown or redistribution?. *Earth's Future*, 4(11), 472-482.
  - 7- Août 2023 : une canicule tardive exceptionnelle sur une grande partie du pays | Météo-France (meteofrance.com) : <https://meteofrance.com/actualites-et-dossiers/actualites/fortes-chaleurs-aout-2023#:~:text=%C3%80%20l%27%20A9chelle%20nationale%2C%20la,C%3%B4te%20d%27Azur%20et%20Occitanie>.
  - 8- Imbert, C. E. (2012). *Expansion d'un ravageur forestier sous l'effet du réchauffement climatique: la processionnaire du pin affecte-t-elle la biodiversité entomologique dans les zones nouvellement colonisées?* (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
  - 9- Seguin, B. (2007, March). Le réchauffement climatique et ses conséquences pour la viticulture. In *Communication au colloque Réchauffement climatique: quels impacts probables sur les vignobles*.
  - 10- Swynghedauw, B. (2009). Consequences medicales du rechauffement climatique. *La Presse Médicale*, 38(4), 551-561.
  - 11- Fouché, J. (2014). *Effet du réchauffement climatique sur le fonctionnement biogéochimique de deux cryosols arctiques dans la région de Salluit, Nunavik, Canada* (Doctoral dissertation, Aix-Marseille).
-

- 
- 12- Publication du 6e rapport de synthèse du GIEC | Ministères Écologie Énergie Territoires (ecologie.gouv.fr) : <https://www.ecologie.gouv.fr/publication-du-6e-rapport-synthese-du-giec>.
  - 13- Obridko, V. N., Ragulskaya, M. V., & Khramova, E. G. (2020). Young Sun, galactic processes, and origin of life. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 208, 105395.
  - 14- Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A. J., & Scott, P. (2009). The chemical composition of the Sun. *Annual review of astronomy and astrophysics*, 47, 481-522.
  - 15- May, N. (2005). Eco-balance of a solar electricity transmission from North Africa to Europe. *Unpublished Diploma thesis, Technical University of Braunschweig*.
  - 16- Lemay, P. (1957). Lavoisier et la révolution chimique: P. Lemay, Lavoisier et la Révolution chimique, in Progrès Médical, 1957. *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 45(155), 195-196.
  - 17- Pearson, G. L. (1957). Conversion of solar to electrical energy. *American Journal of Physics*, 25(9), 591-598.
  - 18- Rayonnement solaire — Wikipédia (wikipedia.org) : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayonnement\\_solaire](https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayonnement_solaire)
  - 19- Nehaoua, N. (2018). *Détermination des paramètres d'une photopile solaire à jonction PN* (Doctoral dissertation).
  - 20- Palais, O. (2009). Cellules photovoltaïques: la filière silicium cristallin aujourd'hui et demain. *Matériaux & Techniques*, 97(4), 241-245.
  - 21- Merahi, R., Chenni, R., & Houbes, M. (2010). Modélisation et Simulation d'un Module PV par MatLab. *Journal of Scientific Research N 0 vol, 1*.
  - 22- Mohammedi, A., Rekioua, D., & Mezzai, N. (2013). Experimental study of a PV water pumping system. *Journal of Electrical Systems*, 9(2), 212-222.
  - 23- Spanggaard, H., & Krebs, F. C. (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2-3), 125-146.
  - 24- Joachain, C. J. (2005). L'effet photo-électrique: d'Einstein à la physique multiphotonique. *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique*, 16(7), 243-268.
  - 25- Alem-Boudjemline, S. (2004). *réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques* (Doctoral dissertation, Université d'Angers).
-

- 
- 26- Slimani, M. A. (2019). *Cellules solaires pérovskites imprimées et optimisation des couches pérovskites pour les cellules tandems* (Doctoral dissertation, École de technologie supérieure).
- 27- El Jouad, Z. (2016). *Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques* (Doctoral dissertation, Angers).
- 28- Mysen, B. O. (1983). The structure of silicate melts. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 11(1), 75-97.
- 29- Sopian, K., Cheow, S. L., & Zaidi, S. H. (2017, September). An overview of crystalline silicon solar cell technology: Past, present, and future. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1877, No. 1). AIP Publishing.
- 30- Tsuo, Y. S., Gee, J. M., Menna, P., Strebkov, D. S., Pinov, A., & Zadde, V. (1998, July). Environmentally benign silicon solar cell manufacturing. In *Report, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO*.
- 31- Ranjan, S., Balaji, S., Panella, R. A., & Ydstie, B. E. (2011). Silicon solar cell production. *Computers & Chemical Engineering*, 35(8), 1439-1453.
- 32- Saga, T. (2010). Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *npg asia materials*, 2(3), 96-102.
- 33- Swartwout, R., Hoerantner, M. T., & Bulović, V. (2019). Scalable deposition methods for large-area production of perovskite thin films. *Energy & Environmental Materials*, 2(2), 119-145.
- 34- Liu, K., Fong, P. W., Liang, Q., & Li, G. (2021). Upscaling perovskite solar cells via the ambient deposition of perovskite thin films. *Trends in Chemistry*, 3(9), 747-764.
- 35- Fong, P. W. K., & Li, G. (2021). The Challenge of Ambient Air-Processed Organometallic Halide Perovskite: Technology Transfer From Spin Coating to Meniscus Blade Coating of Perovskite Thin Films. *Frontiers in Materials*, 8, 635224.
- 36- Abbas, M., Zeng, L., Guo, F., Rauf, M., Yuan, X. C., & Cai, B. (2020). A critical review on crystal growth techniques for scalable deposition of photovoltaic perovskite thin films. *Materials*, 13(21), 4851.
- 37- Saki, Z., Byranvand, M. M., Taghavinia, N., Kedia, M., & Saliba, M. (2021). Solution-processed perovskite thin-films: the journey from lab-to large-scale solar cells. *Energy & Environmental Science*, 14(11), 5690-5722.
-

- 
- 38- Pannase, V. R., & Nanavala, H. B. (2017, January). A review of PV technology power generation, PV material, performance and its applications. In *2017 International Conference on Inventive Systems and Control (ICISC)* (pp. 1-5). IEEE.
- 39- Pastuszak, J., & Węgierek, P. (2022). Photovoltaic cell generations and current research directions for their development. *Materials*, *15*(16), 5542.
- 40- Luceño-Sánchez, J. A., Díez-Pascual, A. M., & Peña Capilla, R. (2019). Materials for photovoltaics: State of art and recent developments. *International journal of molecular sciences*, *20*(4), 976.
- 41- Hosenuzzaman, M., Rahim, N. A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A. A., & Nahar, A. (2015). Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation. *Renewable and sustainable energy reviews*, *41*, 284-297.
- 42- Bui, T. T., & Goubard, F. (2013). Matériaux de transport de trous à base de petites molécules organiques pour cellules photovoltaïques hybrides solides. *Matériaux & Techniques*, *101*(1), 102.
- 43- Jeong, M., Choi, I. W., Go, E. M., Cho, Y., Kim, M., Lee, B., ... & Yang, C. (2020). Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. *Science*, *369*(6511), 1615-1620.
- 44- Almora, Osbel, et al. "Device Performance of Emerging Photovoltaic Materials (Version 3)." *Advanced energy materials* *13.1* (2023): 2203313.
- 45- Nayak, Pabitra K., et al. "Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art." *Nature Reviews Materials* *4.4* (2019): 269-285
- 46- Adachi, M., Akishige, Y., Asahi, T., Deguchi, K., Gesi, K., Hasebe, K., ... & Yagi, T. (2001). CaTiO<sub>3</sub>, 1A-7. *Oxides*, 1-18.
- 47- Katz, E. A. (2020). Perovskite: name puzzle and German-Russian odyssey of discovery. *Helvetica Chimica Acta*, *103*(6), e2000061.
- 48- Hoffmann, M., Ravindran, P. V., & Khan, A. I. (2019). Why do ferroelectrics exhibit negative capacitance?. *Materials*, *12*(22), 3743.
- 49- Jella, V., Ippili, S., Eom, J. H., Pammi, S. V. N., Jung, J. S., Tran, V. D., ... & Yoon, S. G. (2019). A comprehensive review of flexible piezoelectric generators based on organic-inorganic metal halide perovskites. *Nano Energy*, *57*, 74-93.
- 50- Zheng, Y. Y., Wu, G., Deng, M., Chen, H. Z., Wang, M., & Tang, B. Z. (2006). Preparation and characterization of a layered perovskite-type organic-inorganic hybrid compound (C<sub>8</sub>NH<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>. *Thin Solid Films*, *514*(1-2), 127-131.
-

- 
- 51- Liu, C., Wang, K., Yi, C., Shi, X., Smith, A. W., Gong, X., & Heeger, A. J. (2016). Efficient perovskite hybrid photovoltaics via alcohol-vapor annealing treatment. *Advanced Functional Materials*, 26(1), 101-110.
- 52- Li, C., Han, C., Zhang, Y., Zang, Z., Wang, M., Tang, X., & Du, J. (2017). Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr<sub>3</sub> films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172, 341-346.
- 53- 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
- 54- Miyasaka, T., Ikegami, M., & Kijitori, Y. (2007). Photovoltaic performance of plastic dye-sensitized electrodes prepared by low-temperature binder-free coating of mesoscopic titania. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(5), A455
- 55- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153.
- 56- Kahmann, S., & Loi, M. A. (2019). Hot carrier solar cells and the potential of perovskites for breaking the Shockley–Queisser limit. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(9), 2471-2486.
- 57- Lin, L., & Ravindra, N. M. (2020). Temperature dependence of CIGS and perovskite solar cell performance: an overview. *SN Applied Sciences*, 2(8), 1361.
- 58- Ebbinghaus, S. G., Abicht, H. P., Dronskowski, R., Müller, T., Reller, A., & Weidenkaff, A. (2009). Perovskite-related oxynitrides—Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 37(2-3), 173-205.
- 59- Zhang, S., Randall, C. A., & Shrout, T. R. (2005). Recent developments in high Curie temperature perovskite single crystals. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 52(4), 564-569.
- 60- Huang, W., Wu, X., Belal, A., Li, Y., Zhou, Y., Wang, H., ... & Zhao, S. (2023). A hybrid halide lead-free pseudo-perovskite with large birefringence. *Inorganic Chemistry Frontiers*.
- 61- Tidrow, S. C. (2014). Mapping comparison of Goldschmidt's tolerance factor with Perovskite structural conditions. *Ferroelectrics*, 470(1), 13-27.
-

- 
- 62- Fedorovskiy, A. E., Drigo, N. A., & Nazeeruddin, M. K. (2020). The role of Goldschmidt's tolerance factor in the formation of A<sub>2</sub>BX<sub>6</sub> double halide perovskites and its optimal range. *Small Methods*, 4(5), 1900426.
- 63- Oku, T. (2020). Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells. *Reviews on Advanced Materials Science*, 59(1), 264-305.
- 64- Bouich, A., Mari-Guaita, J., Bouich, A., Pradas, I. G., & Mari, B. (2022). Towards manufacture stable lead perovskite APbI<sub>3</sub> (A= Cs, MA, FA) based solar cells with low-cost techniques. *Engineering Proceedings*, 12(1), 81.
- 65- Touré, A., Bouich, A., Soucasse, B. M., & Soro, D. (2023). Investigation of the optoelectronics properties and stability of formamidinium lead mixed halides perovskite. *Optical Materials*, 135, 113334.
- 66- Doumbia, Y., Bouich, A., Soucasse, B. M., & Soro, D. (2023). Boosting the stability and growth of methylammonium lead bromide perovskites film doped with FA for solar cells. *Optical Materials*, 137, 113563.
- 67- Bouich, A., Mari-Guaita, J., Baig, F., Hameed Khattak, Y., Soucasse, B. M., & Palacios, P. (2022). Investigation of the surface coating, humidity degradation, and recovery of perovskite film phase for solar-cell applications. *Nanomaterials*, 12(17), 3027.
- 68- Cheng, L., Xu, B., Zeng, Y., & Meng, L. (2023). Intrinsic defects at the interface of the FAPbI<sub>3</sub>/MAPbI<sub>3</sub> superlattice: insight from first-principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(8), 6369-6379.
- 69- Gollino, L., Leblanc, A., Dittmer, J., Mercier, N., & Pauporté, T. (2023). New Dication-Based Lead-Deficient 3D MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> "d-HPs" Perovskites with Enhanced Stability. *ACS Omega*.
- 70- Lee, D. K., & Park, N. G. (2023). Additive engineering for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Applied Physics Reviews*, 10(1).
- 71- Dong, X., Chao, L., Niu, T., Li, Y., Guo, P., Hui, W., ... & Chen, Y. (2022). Phase-Pure Engineering for Efficient and Stable Formamidinium-Based Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 6(7), 2200060.
- 72- Dong, X., Chao, L., Niu, T., Li, Y., Guo, P., Hui, W., ... & Chen, Y. (2022). Phase-Pure Engineering for Efficient and Stable Formamidinium-Based Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 6(7), 2200060.
- 73- Wang, J., Che, Y., Duan, Y., Liu, Z., Yang, S., Xu, D., ... & Liu, S. (2023). 21.15%-Efficiency and Stable  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Enabled by an Acyloin Ligand. *Advanced Materials*, 35(12), 2210223.
-

- 
- 74- Wang, Y., Liu, X., Zhang, T., Wang, X., Kan, M., Shi, J., & Zhao, Y. (2019). The role of dimethylammonium iodide in CsPbI<sub>3</sub> perovskite fabrication: additive or dopant?. *Angewandte Chemie*, 131(46), 16844-16849.
- 75- Jung, M. H., Rhim, S. H., & Moon, D. (2017). TiO<sub>2</sub>/RbPbI<sub>3</sub> halide perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172, 44-54.
- 76- Das, U., Das, D., Paul, B., Rabha, T., Pattanayak, S., Kanjilal, A., ... & Roy, A. (2020). Induced Vacancy-Assisted Filamentary Resistive Switching Device Based on RbPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Perovskite for RRAM Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(37), 41718-41727.
- 77- Kim, Y., Nandi, P., Lee, D., & Shin, H. (2021). Stabilization of 3-D trigonal phase in guanidinium (C (NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) lead triiodide (GAPbI<sub>3</sub>) films. *Applied Surface Science*, 542, 148575.
- 78- Schileo, G., & Grancini, G. (2021). Lead or no lead? Availability, toxicity, sustainability and environmental impact of lead-free perovskite solar cells. *Journal of materials chemistry C*, 9(1), 67-76.
- 79- Yang, S., Fu, W., Zhang, Z., Chen, H., & Li, C. Z. (2017). Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23), 11462-11482.
- 80- Kour, R., Arya, S., Verma, S., Gupta, J., Bandhoria, P., Bharti, V., ... & Gupta, V. (2019). Potential substitutes for replacement of lead in perovskite solar cells: a review. *Global Challenges*, 3(11), 1900050.
- 81- Lei, H., Hardy, D., & Gao, F. (2021). Lead-free double perovskite Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>: fundamentals, applications, and perspectives. *Advanced Functional Materials*, 31(49), 2105898.
- 82- Jin, Z., Zhang, Z., Xiu, J., Song, H., Gatti, T., & He, Z. (2020). A critical review on bismuth and antimony halide based perovskites and their derivatives for photovoltaic applications: recent advances and challenges. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(32), 16166-16188.
- 83- Lee, L. C., Huq, T. N., MacManus-Driscoll, J. L., & Hoye, R. L. (2018). Research Update: Bismuth-based perovskite-inspired photovoltaic materials. *APL Materials*, 6(8).
- 84- Chroneos, A., Vovk, R. V., Goulatis, I. L., & Goulatis, L. I. (2010). Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. *Journal of alloys and compounds*, 494(1-2), 190-195.
-

- 
- 85- Aldamasy, M., Iqbal, Z., Li, G., Pascual, J., Alharthi, F., Abate, A., & Li, M. (2021). Challenges in tin perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(41), 23413-23427.
- 86- Liu, J., Yao, H., Wang, S., Wu, C., Ding, L., & Hao, F. (2023). Origins and Suppression of Sn (II)/Sn (IV) Oxidation in Tin Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2300696.
- 87- Aftab, A., & Ahmad, M. I. (2021). A review of stability and progress in tin halide perovskite solar cell. *Solar Energy*, 216, 26-47.
- 88- Matheu, R., Vigil, J. A., Crace, E. J., & Karunadasa, H. I. (2022). The halogen chemistry of halide perovskites. *Trends in Chemistry*.
- 89- Hu, Z., Lin, Z., Su, J., Zhang, J., Chang, J., & Hao, Y. (2019). A review on energy band-gap engineering for perovskite photovoltaics. *Solar Rrl*, 3(12), 1900304.
- 90- Kang, D. H., & Park, N. G. (2019). On the current–voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis. *Advanced Materials*, 31(34), 1805214.
- 91- Savill, K. J., Ulatowski, A. M., & Herz, L. M. (2021). Optoelectronic properties of tin–lead halide perovskites. *ACS Energy Letters*, 6(7), 2413-2426.
- 92- Jin, H., Debroye, E., Keshavarz, M., Scheblykin, I. G., Roeffaers, M. B., Hofkens, J., & Steele, J. A. (2020). It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites. *Materials Horizons*, 7(2), 397-410.
- 93- Sun, Q., Yin, W. J., & Wei, S. H. (2020). Searching for stable perovskite solar cell materials using materials genome techniques and high-throughput calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(35), 12012-12035.
- 94- Zhu, M., Cao, G., & Zhou, Z. (2021). Recent progress toward highly efficient tin-based perovskite (ASnX<sub>3</sub>) solar cells. *Nano Select*, 2(6), 1023-1054.
- 95- RaeisianAsl, M., Panahi, S. F. K., Jamaati, M., & Tafreshi, S. S. (2022). A review on theoretical studies of structural and optoelectronic properties of FA-based perovskite materials with a focus on FAPbI<sub>3</sub>. *International Journal of Energy Research*, 46(10), 13117-13151.
- 96- Sanvito, S., Theurich, G., & Hill, N. A. (2002). Density functional calculations for III–V diluted ferromagnetic semiconductors: a review. *Journal of superconductivity*, 15, 85-104.
-

- 
- 97- Manchon, A., Železný, J., Miron, I. M., Jungwirth, T., Sinova, J., Thiaville, A., ... & Gambardella, P. (2019). Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems. *Reviews of Modern Physics*, *91*(3), 035004.
- 98- Hwang, H. L., Hsu, K. Y., & Ueng, H. Y. (1996). Fundamental studies of p-type doping of CdTe. *Journal of crystal growth*, *161*(1-4), 73-81.
- 99- Saim, A., Tebboune, A., Berkok, H., Belameiri, N., & Belbachir, A. H. (2014). Linear and mass attenuation coefficient for CdTe compound of X-rays from 10 to 100 keV energy range in different phases. *Journal of Alloys and Compounds*, *602*, 261-264.
- 100- Karasiev, V. V., & Trickey, S. B. (2012). Issues and challenges in orbital-free density functional calculations. *Computer Physics Communications*, *183*(12), 2519-2527.
- 101- Gritsenko, V. A. (2012). Electronic structure of silicon nitride. *Physics-Uspekhi*, *55*(5), 498.
- 102- Liao, C., Kasper, J. M., Jenkins, A. J., Yang, P., Batista, E. R., Frisch, M. J., & Li, X. (2023). State Interaction Linear Response Time-Dependent Density Functional Theory with Perturbative Spin–Orbit Coupling: Benchmark and Perspectives. *JACS Au*, *3*(2), 358-367.
- 103- He, C., & Liu, X. (2023). The rise of halide perovskite semiconductors. *Light: Science & Applications*, *12*(1), 15.
- 104- Ghosh, R., & Paesani, F. (2023). Connecting the dots for fundamental understanding of structure–photophysics–property relationships of COFs, MOFs, and perovskites using a Multiparticle Holstein Formalism. *Chemical Science*, *14*(5), 1040-1064.
- 105- Fu, J., Ramesh, S., Melvin Lim, J. W., & Sum, T. C. (2023). Carriers, Quasi-particles, and Collective Excitations in Halide Perovskites. *Chemical Reviews*.
- 106- Sullivan, C. M., & Nienhaus, L. (2023). Generating spin-triplet states at the bulk perovskite/organic interface for photon upconversion. *Nanoscale*, *15*(3), 998-1013.
- 107- Qiu, C., Wagner, L., Liu, J., Zhang, W., Du, J., Wang, Q., ... & Han, H. (2023). Probing charge carrier dynamics in metal halide perovskite solar cells. *EcoMat*, *5*(1), e12268.
- 108- Li, M., Huang, P., & Zhong, H. (2023). Current Understanding of Band-Edge Properties of Halide Perovskites: Urbach Tail, Rashba Splitting, and Exciton Binding Energy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *14*(6), 1592-1603.
- 109- Podjaski, F., & Lotsch, B. V. (2021). Optoelectronics meets optoionics: Light storing carbon nitrides and beyond. *Advanced Energy Materials*, *11*(4), 2003049.
-

- 
- 110- Abiram, G., Thanihaichelvan, M., Ravirajan, P., & Velauthapillai, D. (2022). Review on Perovskite Semiconductor Field-Effect Transistors and Their Applications. *Nanomaterials*, 12(14), 2396.
- 111- Chen, J., & Park, N. G. (2019). Causes and solutions of recombination in perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 31(47), 1803019.
- 112- Dintcheva, N. T., Morici, E., & Colletti, C. (2023). Encapsulant Materials and Their Adoption in Photovoltaic Modules: A Brief Review. *Sustainability*, 15(12), 9453.
- 113- Paula, S., Van Cauterb, N., Varelab, P., Leboeufc, S., & Catrouxc, M. (2021). Systématisation d'une Démarche de Sécurisation par Conformité Ajustée aux Besoins et Enjeux de Sécurité—une Revue Critique. *Proceedings of the 28th C&ESAR*, 213.
- 114- Dudarev, S. L. (2008). The non-Arrhenius migration of interstitial defects in bcc transition metals. *Comptes Rendus Physique*, 9(3-4), 409-417.
- 115- Kundu, S., & Kelly, T. L. (2020). In situ studies of the degradation mechanisms of perovskite solar cells. *EcoMat*, 2(2), e12025.
- 116- Meng, X., Tian, X., Zhang, S., Zhou, J., Zhang, Y., Liu, Z., & Chen, W. (2022). In situ characterization for understanding the degradation in perovskite solar cells. *Solar RRL*, 6(7), 2200280.
- 117- Djurišić, A. B., Liu, F. Z., Tam, H. W., Wong, M., Ng, A., Surya, C., ... & He, Z. B. (2017). Perovskite solar cells-An overview of critical issues. *Progress in Quantum Electronics*, 53, 1-37.
- 118- Docampo, P., & Bein, T. (2016). A long-term view on perovskite optoelectronics. *Accounts of chemical research*, 49(2), 339-346.
- 119- Park, B. W., & Seok, S. I. (2019). Intrinsic instability of inorganic-organic hybrid halide perovskite materials. *Advanced Materials*, 31(20), 1805337.
- 120- Chen, H., Chen, Y., Zhang, T., Liu, X., Wang, X., & Zhao, Y. (2021). Advances to high-performance black-phase FAPbI<sub>3</sub> perovskite for efficient and stable photovoltaics. *Small Structures*, 2(5), 2000130.
- 121- Liu, Z., Liu, P., Li, M., He, T., Liu, T., Yu, L., & Yuan, M. (2022). Efficient and stable FA-rich perovskite photovoltaics: from material properties to device optimization. *Advanced Energy Materials*, 12(18), 2200111.
- 122- Huang, Y., Lei, X., He, T., Jiang, Y., & Yuan, M. (2022). Recent progress on formamidinium-dominated perovskite photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 12(4), 2100690.
-

- 
- 123- Liu, Q., Cai, W., Wang, W., Wang, H., Zhong, Y., & Zhao, K. (2022). Controlling Phase Transition toward Future Low-Cost and Eco-friendly Printing of Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(28), 6503-6513.
- 124- Noh, M. F. M., Arzaee, N. A., Mumthas, I. N. N., Mohamed, N. A., Nasir, S. N. F. M., Safaei, J., ... & Teridi, M. A. M. (2020). High-humidity processed perovskite solar cells. *Journal of materials chemistry A*, 8(21), 10481-10518.
- 125- Li, Z., & Jin, Z. (2020). HI hydrolysis-derived intermediate as booster for CsPbI<sub>3</sub> perovskite: from crystal structure, film fabrication to device performance. *Journal of Semiconductors*, 41(5), 051202.
- 126- Wang, Z., Shi, Z., Li, T., Chen, Y., & Huang, W. (2017). Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the A cation and X anion. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(5), 1190-1212.
- 127- Chen, H., Chen, Y., Zhang, T., Liu, X., Wang, X., & Zhao, Y. (2021). Advances to high-performance black-phase FAPbI<sub>3</sub> perovskite for efficient and stable photovoltaics. *Small Structures*, 2(5), 2000130.
- 128- Yang, C., & Grimaud, A. (2017). Factors controlling the redox activity of oxygen in perovskites: from theory to application for catalytic reactions. *Catalysts*, 7(5), 149.
- 129- Tiep, N. H., Ku, Z., & Fan, H. J. (2016). Recent advances in improving the stability of perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 6(3), 1501420.
- 130- Doumbia, Y., Bouich, A., Soro, D., & Soucase, B. M. (2022). Mixed halide lead perovskites thin films: Stability and growth investigation. *Optik*, 261, 169222.
- 131- gsfc.nasa : <https://sdo.gsfc.nasa.gov>
- 132- Yin, W. J., Yang, J. H., Kang, J., Yan, Y., & Wei, S. H. (2015). Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 8926-8942.
-

Partie 2 :

**Synthèse et caractérisation des  
couches minces**

## 2- Synthèse et caractérisation des couches minces

### 2.1 Produits chimiques

Tous les produits chimiques mentionnés dans le *Tableau 2.1* ont été utilisés directement sans purification supplémentaire. Tous les produits sont purs à au moins 99,9%.

**Tableau 2.1** : Liste des produits chimiques utilisés pour la synthèse des couches minces. Tous les produits sont purs à 99,9%.

Nom	Formule
Iodure de formamidinium (FAI)	$CH(NH_2)_2I$
Bromure de formamidinium (FABr)	$CH(NH_2)_2Br$
Iodure de Plomb	$PbI_2$
Bromure de Plomb	$PbBr_2$
Chlorure de Plomb	$PbCl_2$
Bromure de Bismuth	$BiBr_3$
Diméthylsulfoxyde DMSO	$(CH_3)_2SO$
Diméthylformamide DMF	$HCON(CH_3)_2$
Acétone	$C_3H_6O$
Éthanol	$C_2H_6O$

### 2.2. Spin-Coating

Pour déposer la couche pérovskite par spin-coating, on dépose une goutte de solution sur un substrat en verre recouvert d'une couche de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), qui sert de couche de transport d'électrons. On fait tourner le substrat à une vitesse constante pendant quelques secondes, puis on ralentit progressivement la vitesse. On applique ensuite un anti-solvant, comme le chlorobenzène ou l'éthanol, sur la couche humide pour favoriser la cristallisation de la pérovskite. On termine par un recuit thermique à environ  $100^\circ C$  pendant quelques minutes.

### 2.2.1. Préparation des solutions

La quantité stœchiométrique pour chaque précurseur est préalablement calculé et pesée. Chaque précurseur est dissout individuellement avec le solvant adapté. Le *DMSO* pour les composés bromés et le *DMF* pour les autres. Les mélanges sont ensuite agités puis chauffés à environ  $60^{\circ}\text{C}$  pour favoriser la dissolution totale des précurseurs. Les solutions ainsi obtenues sont mélangées de sorte à obtenir la solution de pérovskite  $ABX_3$  voulu.

### 2.2.2. Lavage des substrats

Les substrats de *FTO* sont des couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor, qui sont des matériaux transparents et conducteurs utilisés comme électrodes dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les cellules solaires, les écrans à cristaux liquides ou les diodes électroluminescentes. La préparation des substrats de *FTO* consiste à les nettoyer soigneusement pour éliminer les impuretés, les résidus organiques ou les oxydes qui peuvent affecter la qualité du dépôt des couches minces. Le nettoyage a été fait avec du détergent (hellmanex), de l'éthanol, et de l'acétone pendant 15 minutes sous ultrasons pour chaque changement de solution. Le détergent permet de dissoudre les graisses et les saletés, l'éthanol et l'acétone permettent de dégraisser, de désoxyder la surface, de rincer et de sécher le substrat. Très souvent, après le nettoyage, les *FTO* sont séchés à l'air ou sous un flux d'azote, puis recuits à une température modérée (environ  $150^{\circ}\text{C}$ ) pendant quelques minutes pour améliorer leur conductivité et leur adhérence aux couches minces à déposer. En ce qui nous concerne nous avons remplacé le recuit par un traitement UV-ozone pour éliminer les traces d'eau ou d'oxygène résiduelles. La surface du substrat qui reçoit le dépôt est exposé à un flux d'ozone et à une irradiation *UV*, ce qui provoque une oxydation et une désorption des molécules d'eau et d'oxygène adsorbées sur la surface.



**Figure 2.1 :** (a) substrat en verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). (b) L'ultrason, peut monter la température jusqu'à 70°C pour optimiser le nettoyage. (c) Appareil à UV-ozone

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

Le *spin-coater* est constitué d'une enceinte fermée avec un couvercle étanche contenant une platine rotative pouvant atteindre des vitesses de l'ordre de 6000 *tr/mn* (voir *Figure 2.2*). La technique consiste à placer un substrat sur la platine rotative, sous laquelle un orifice permet de réaliser un vide primaire pour maintenir le substrat en place lors de la mise en rotation. La solution est déposée sur le substrat puis la platine est mise en rotation. Après cette étape réalisée à une vitesse, une accélération et un temps donnés, une couche liquide très fine de la solution est obtenue. Pour cristalliser cette couche, le solvant est évaporé par un traitement thermique à basse température. Ce procédé est simple à mettre en œuvre car il nécessite peu de matériel et permet de déposer des films sur des substrats de faibles dimensions. Lors de ces travaux, les dépôts ont été réalisés sous conditions normales et soumis à l'humidité ambiante. Une étape supplémentaire utilisant un anti-solvant est fréquemment ajoutée pour le dépôt de films minces de pérovskite. Cette étape consiste à introduire un solvant apolaire ne dissolvant pas la pérovskite, comme le chlorobenzène ou le diéthylether, quelques secondes avant la fin du dépôt, pendant la rotation. Cet anti-solvant doit être miscible avec le solvant de la pérovskite afin de l'entraîner avec lui lors de son éjection du substrat. Il permet de pré-cristalliser le dépôt, d'obtenir une meilleure morphologie et généralement une plus grande taille de grains.



**Figure 2.2 :** Spin coater. Un système permet de maintenir le support sur le plateau tournant du spin coater par du vide.

## 2.3. Techniques de caractérisation

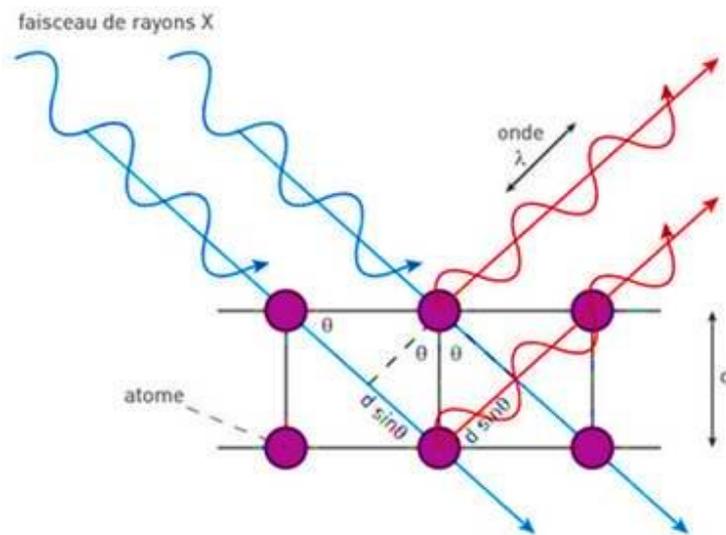
### 2.3.1. Analyse par DRX

La mesure *DRX* est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons  $X$  par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons  $X$  est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée [1]. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes, leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales.

Le principe de la diffraction des rayons  $X$  repose sur la loi de Bragg, qui établit la relation entre la longueur d'onde des rayons  $X$ , l'angle de diffraction et la distance inter-réticulaire entre les plans cristallins. La loi de Bragg s'écrit sous la forme [2] :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où  $d$  est la distance inter réticulaire,  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $n$  est un nombre entier et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. La loi de Bragg exprime le fait que les rayons X diffractés par les plans cristallins interfèrent constructivement lorsque la différence de chemin optique entre deux rayons consécutifs est un multiple entier de la longueur d'onde.



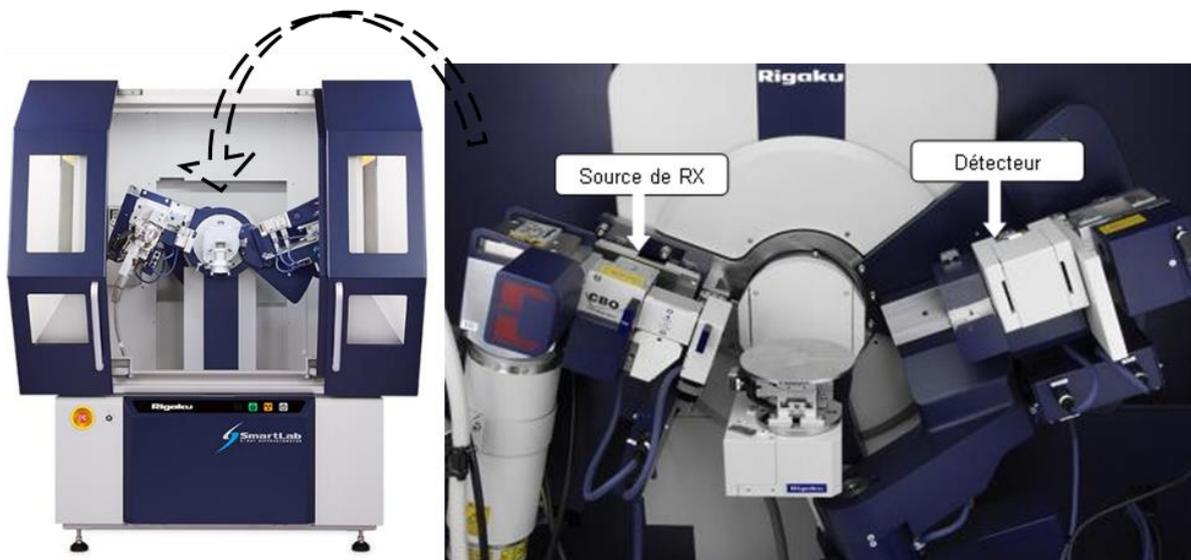
**Figure 2.3 :** Principe de diffraction de rayons X sur un réseau cristallin

L'analyse des pics consiste à identifier et à quantifier les phases cristallines présentes dans un échantillon à partir du diagramme de diffraction ou diffractogramme. Le diffractogramme est constitué de pics dont la position, l'intensité et la largeur sont caractéristiques des phases cristallines. L'identification des phases se fait en comparant les positions et les intensités relatives des pics avec celles des phases connues répertoriées dans des bases de données comme le *PDF* (Powder Diffraction File) [3,4] ou le *COD* (Crystallography Open Database) [5,6]. La quantification des phases se fait en mesurant les aires sous les pics et en appliquant des méthodes mathématiques comme la méthode de Rietveld ou la méthode du rapport d'intensité [7]. La taille des grains ou des cristallites est un paramètre microstructural qui influence les propriétés physiques et chimiques des matériaux polycristallins. La taille des grains peut être estimée à partir du diffractogramme en

utilisant l'équation de Scherrer, qui relie la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) d'un pic de diffraction à la taille moyenne des grains selon l'orientation du plan cristallin considéré. L'équation de Scherrer s'écrit sous la forme [8] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où  $D$  est la taille moyenne des grains,  $K$  est un facteur de forme (en général compris entre 0,8 et 1),  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons  $X$ ,  $\beta$  est le *FWHM* du pic considéré et  $\theta$  est l'angle de diffraction.



*Figure 2.4 : Diffractomètre à rayon X automatique*

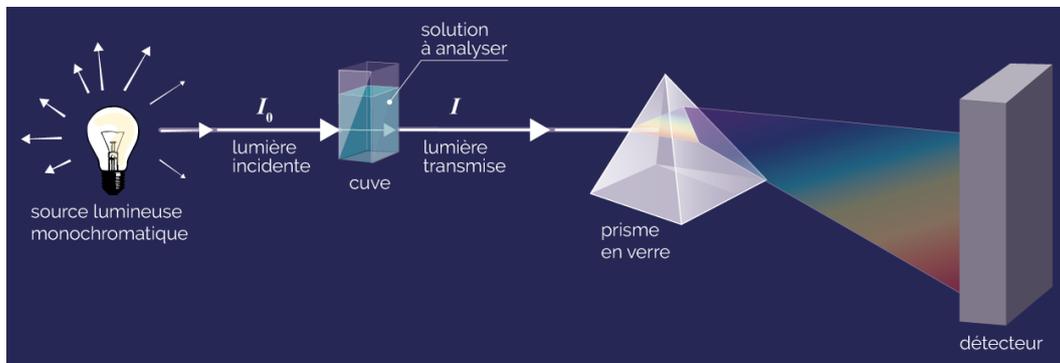
### 2.3.2. Mesure d'absorption et de Photoluminescence

L'absorption d'un matériau est une grandeur qui mesure la quantité de lumière absorbée par le matériau lorsqu'il est traversé par un rayonnement électromagnétique. L'absorption dépend de la longueur d'onde du rayonnement, de l'épaisseur du matériau et de son coefficient d'absorption, qui caractérise la probabilité qu'un photon soit absorbé par le matériau. L'absorption est liée à la transmittance, qui mesure la quantité de lumière transmise par le matériau, par la relation :

$$A = -\log T$$

Où  $A$  est l'absorbance,  $T$  est la transmittance.

La méthode de mesure de l'absorbance d'un matériau consiste à utiliser un spectrophotomètre, qui est un appareil qui permet de mesurer l'intensité lumineuse d'un rayonnement avant et après sa traversée par le matériau. Le spectrophotomètre comporte une source lumineuse, un monochromateur, qui permet de sélectionner une longueur d'onde du rayonnement, une cuve, qui contient le matériau à analyser, un détecteur, qui mesure l'intensité lumineuse transmise, et un afficheur, qui indique la valeur de l'absorbance. Le principe du spectrophotomètre est illustré par la *Figure 2.5*.



**Figure 2.5** : principe de mesure de l'absorbance par un spectrophotomètre.

La méthode Tauc est une méthode graphique qui permet de déterminer l'énergie  $E_g$  d'un matériau semi-conducteur ou isolant à partir de son spectre d'absorption. La méthode Tauc consiste à tracer la courbe

$$hv = (\alpha hv)^n$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  est la fréquence du rayonnement et  $n$  est un facteur qui dépend du type de transition électronique, directe ( $n=2$ ) ou indirecte ( $n=1/2$ ). Le gap optique est obtenu en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses. La méthode Tauc est basée sur l'équation suivante [9] :

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n$$

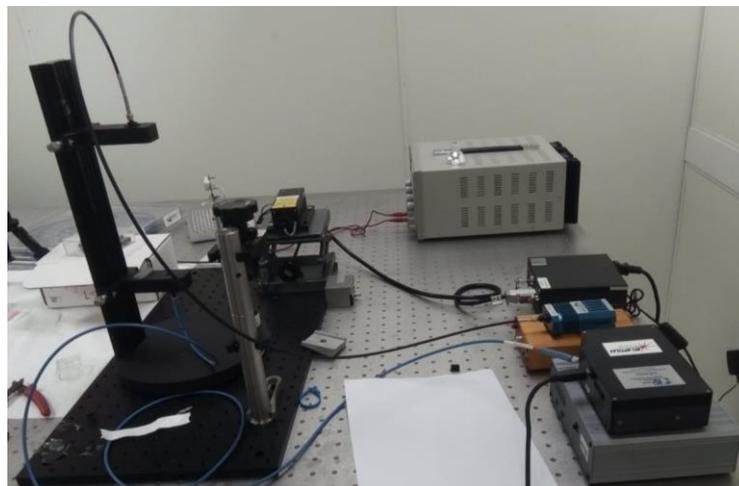
$A$  est une constante et  $E_g$  est la band gap optique.

$E_g$  peut aussi être estimée grâce à la mesure de photoluminescence. La photoluminescence est un processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons. Le principe est d'exciter les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement et de détecter la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. La photoluminescence peut servir à étudier les propriétés optiques des matériaux, notamment l'énergie  $E_g$ , qui est l'énergie minimale qu'un photon doit avoir pour créer une paire électron-trou dans le matériau.  $E_g$  est lié à la longueur d'onde du seuil d'absorption du matériau, selon la relation :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{max}}$$

$C$ 'est la vitesse de la lumière et  $\lambda_{max}$  est la longueur d'onde du seuil d'absorption.

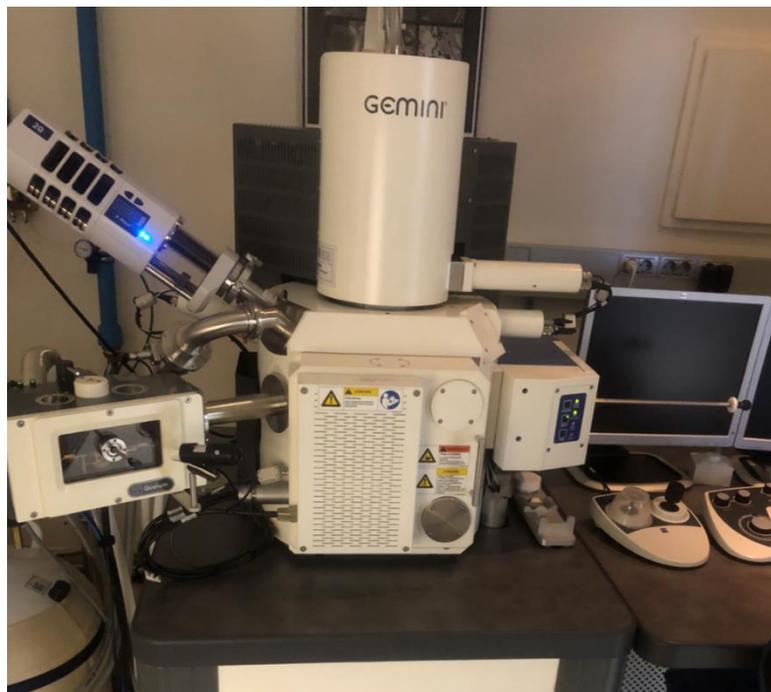
La méthode de mesure de la photoluminescence consiste à mesurer l'intensité lumineuse d'un rayonnement avant et après avoir été réémis par le matériaux étudié. Le spectrophotomètre comporte une source lumineuse, un monochromateur, qui permet de sélectionner une longueur d'onde du rayonnement, une cuve, qui contient le matériau à analyser, un détecteur, qui mesure l'intensité lumineuse émise, et un afficheur, qui indique la valeur de l'absorbance ou de la photoluminescence.



*Figure 2.6 : Spectroscopie UV-Visible*

### 2.3.4. Microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage (*MEB* ou *SEM* en anglais pour scanning electron microscopy) est un appareil qui permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe de la diffraction des électrons par la matière. Un canon à électrons produit un faisceau d'électrons, qui est accéléré par une tension élevée (de l'ordre de quelques *kV* à quelques dizaines de *kV*) et focalisé par des lentilles électromagnétiques. Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, qui est placé dans une chambre sous vide, à l'aide de bobines de déflection. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon génère différents types de signaux, tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons *X* caractéristiques ou la lumière cathodoluminescente. Ces signaux sont collectés par des détecteurs spécifiques, qui transforment les signaux en impulsions électriques. Ces impulsions sont ensuite amplifiées et traitées par un ordinateur, qui reconstruit une image en fonction de l'intensité des signaux. L'image obtenue reflète la topographie et/ou la composition chimique de la surface de l'échantillon, avec un grossissement variable selon le réglage du balayage [10,11].

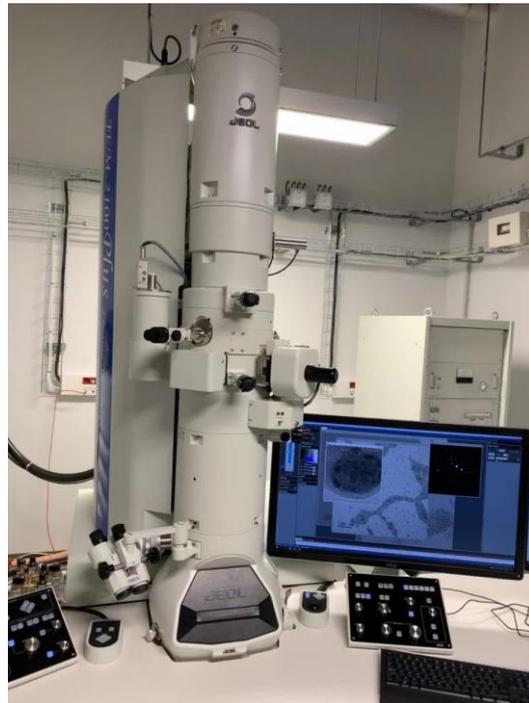


*Figure 2.7 : Le microscope électronique à balayage (MEB)*

Dans nos études, nous avons utilisé un *MEB* de type Zeiss ULTRA 55 Excel équipé d'un émetteur de 30 *kV*. Le *MEB* a été réalisé sur des couches minces déposées sur substrat de molybdène, *FTO*.

### 2.3.5. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le *MET* est un appareil qui permet d'obtenir des images en haute résolution de la structure interne d'un échantillon très mince. Le *MET* utilise un faisceau d'électrons, qui est accéléré par une tension élevée et focalisé par des lentilles électromagnétiques, pour traverser l'échantillon. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon génère différents types de signaux. Ces signaux sont collectés par des détecteurs spécifiques, qui les transforment en impulsions électriques. Ces impulsions sont ensuite amplifiées et traitées par un ordinateur, qui reconstruit une image [12,13].



*Figure 2.8 : Microscopie électronique à transmission (MET)*

**Références :**

- 1- Daillant, J. (1997). Quelques techniques récentes utilisant les rayons X pour l'étude de la matière condensée. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIB-Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy*, 324(4), 239-255.
- 2- Loi de Bragg — Wikipédia (wikipedia.org) :  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi\\_de\\_Bragg](https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg)
- 3- Faber, J., & Fawcett, T. (2002). The powder diffraction file: present and future. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58(3), 325-332.
- 4- ICDD Database Search - ICDD : <https://www.icdd.com/pdfsearch/>
- 5- Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. F. T., Quirós, M., Lutterotti, L., ... & Le Bail, A. (2009). Crystallography Open Database—an open-access collection of crystal structures. *Journal of applied crystallography*, 42(4), 726-729.
- 6- Crystallography Open Database : <http://www.crystallography.net/cod/>
- 7- Sellami, M., Bekka, A., & Bettahar, N. (2005). Synthèse et résolution structurale par la méthode de Rietveld d'un nouveau composé de type pyrochlore de formule  $(\text{Bi}_1, 524\text{Cu}_0, 476)(\text{Sb}_1, 524\text{Cu}_0, 476)\text{O}_{7+\delta}$ . *Comptes Rendus Chimie*, 8(6-7), 1129-1134.
- 8- Muniz, F. T. L., Miranda, M. R., Morilla dos Santos, C., & Sasaki, J. M. (2016). The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 72(3), 385-390.
- 9- Liu, Y., Zhang, L., Wang, M., Zhong, Y., Huang, M., Long, Y., & Zhu, H. (2019). Bandgap-tunable double-perovskite thin films by solution processing. *Materials Today*, 28, 25-30.
- 10- Maubec, N., Lahfid, A., Wille, G., Lerouge, C., & Bourrat, X. (2013, July). Couplage MEB-Raman: un système innovant et performant pour la minéralogie. In *13ème colloque de la Société Française des Microscopies*.
- 11- MEB-Microscopie électronique et analytique (umontpellier.fr) :  
<https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>
- 12- Marchesini, S., Faigel, G., Tegze, M., Belakhovsky, M., & Ulrich, O. (2001). Imagerie à l'échelle atomique par holographie de fluorescence. *Le Journal de Physique IV*, 11(PR7), Pr7-165.
- 13- MET - Microscopie électronique et analytique (umontpellier.fr) :  
<https://mea.edu.umontpellier.fr/met/>

Partie 3 :

**Caractérisation opto-électronique des  
pérovskites au halogénures mixtes  
plombâtes de formamidinium.**

### 3- Caractérisation opto-électronique des pérovskites au halogénures mixtes plombâtes de formamidinium.

#### 3.1 Introduction

La facilité de leur synthèse, leur faible coût, une bonne conductivité des porteurs de charge, une bonne absorption de la lumière dans l'UV-visible et leur intégration dans une architecture photovoltaïque sont des critères qui font des pérovskites halogénées des matériaux très intéressants comme alternative au c-Si [1,2]. L'enjeu crucial des cellules à base de pérovskite est leur industrialisation. Mais certains inconvénients sont à dépasser pour arriver à cette fin ; tel que leur toxicité et surtout l'instabilité des couches au contact avec l'air ambiante [3-10]. Principalement, les recherches se sont concentrées sur MAPI, en raison de sa stabilité de phase pérovskite à température ambiante, malgré qu'il présente une bande interdite (1,55 eV) supérieure à la valeur optimale pour les applications de cellules solaires (1,34 eV) [5,6,8]. Limité par une bande interdite large et une mauvaise stabilité thermique, le MAPI largement étudié a, depuis 2013, été progressivement remplacé par l'iodure de plomb au Formamidinium  $CH(NH_2)_2PbI_3$  (FAPbI<sub>3</sub>) qui a une bande interdite plus étroite et plus adéquate de 1,48 eV et une meilleure stabilité thermique.



**Figure 3.1 :** Comparaison du rendement de conversion de puissance (PCE) des cellules FAPbI<sub>3</sub> et MAPbI<sub>3</sub> depuis 2009.

Cependant, FAPI se stabilise sous forme de phase active jaune non pérovskite ( $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub>) à basse température, et la phase pérovskite noire requise ( $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>) ne peut être obtenu qu'à haute température [11-13]. Dans cette partie on s'intéresse

principalement à la substitution partielle voire totale de l'iode  $I$  par le brome  $Br$  et le chlore  $Cl$  pour observer et tenter de comprendre les effets de ces substitutions sur la structure cristalline, nous proposons une étude des propriétés optiques, de la morphologie et de la stabilité des couches minces  $FAPbX_3$  avec  $X_3 = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I \text{ et } Cl_2Br\}$ . Cette étude a déjà été menée avec les couches minces de  $MAPbX_3$  par [6]. Cela a montré que les pérovskites  $MAPbX_3$  aux halogénures mixtes avaient une assez bonne stabilité et des bande gap assez proche de la valeur optimal, 1.78, 2 et 1.52eV respectivement pour le  $MAPbBr_2Cl$ ,  $MAPbBr_2I$  et  $MAPbI_2Cl$ . Les  $FAPbBr_3$  et  $FAPbCl_3$  plus stables ont une bande interdite plus grande (1.9 eV et 3,1 eV) par rapport à  $FAPbI_3$ , qui est instable mais a une bande interdite plus intéressante (1,48 eV).

### 3.2 Matériels et méthodologie

#### 3.2.1- Produits chimiques et réactifs

Tous les échantillons d'halogénure de plomb formamidinium ont été élaborés avec des précurseur issu du commerce. Ce sont l'iodure et le Bromure de formamidinium ( $FAl$  et  $FABr$ ). Trois halogénures de plomb : l'iodure de plomb ( $PbI_2$ ), le bromure de plomb ( $PbBr_2$ ) et le chlorure de plomb ( $PbCl_2$ ). Tous ces produits chimiques sont purs à plus de 99,9%. Le DMF a été utilisé comme solvant pour les composés bromés et le  $DMSO$  pour les composés chlorés et iodés.

#### 3.2.2- Instruments de caractérisation

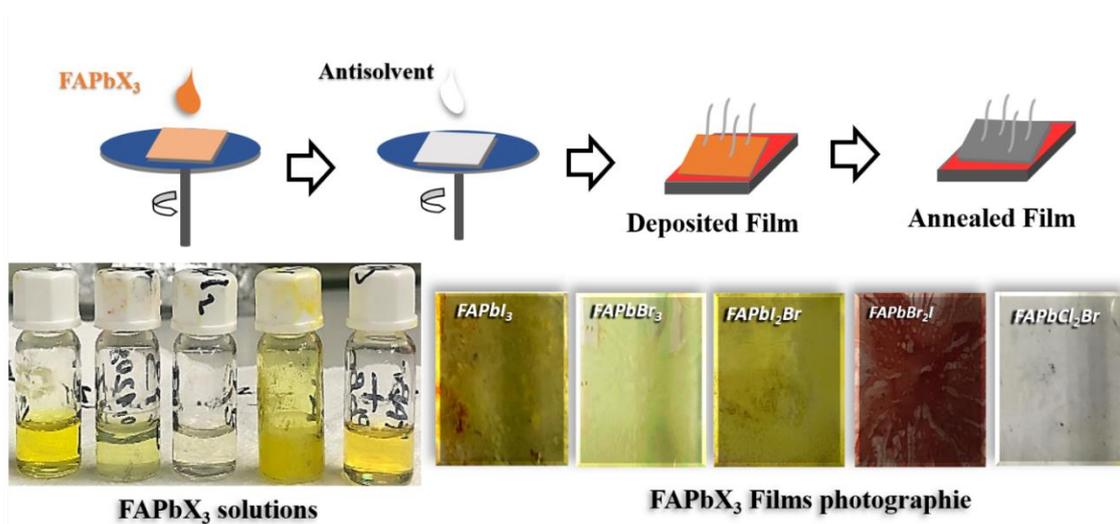
Pour caractériser les échantillons, trois types d'analyses ont été fait. Ce sont :

- Des analyses structurales par diffraction des rayons X (DRX) : Le diffractomètre RIGAKU Ultima IV a été utilisé pour réaliser les diffractions des rayons X. L'intervalle d'angle  $2\theta$  pour la mesure de diffraction est pris entre  $10^\circ$  et  $60^\circ$  avec une longueur d'onde de 0.154 nm.
- Des analyses par microscopie électronique à balayage de la morphologie des surfaces (SEM) : la morphologie des surfaces a été obtenue par MEB dans des conditions de sous-tension de 1,5 kV.

- Des mesures de l'absorbance, et de la photoluminescence : Ces mesures ont été obtenues grâce au spectromètre Ocean Optic HR4000. Les mesures d'absorbance nous ont aussi permis d'estimer la bande d'énergie  $E_g$  par la méthode Tauc décrit dans [14].

### 3.2.3- Méthode de préparation des échantillons

Les (FTO) ont tout d'abord été nettoyés chimiquement avec du détergent, de l'éthanol et de la cétone avec à chaque lavage, un passage de 15 minutes à l'ultrason. Les halogénures de plomb ( $PbX_2$ ) et de formamidinium ( $FAX$ ), ont été dissous dans du DMSO pour le  $PbBr_2$  et le  $FABr$ , et dans le DMF pour les autres  $FAX$  et  $PbX_2$ . Les solutions préparées ont été déposées sur le substrat par la méthode Spin-Coating à une vitesse de 5000 tr/min pendant 30 secondes. Quelques secondes après le dépôt de la solution, l'éther est rapidement versé sur le substrat en rotation provoquant la vaporisation du solvant pour donner une morphologie optimale et une bonne cristallinité. Les couches ont ensuite été recuites à 100°C pendant 20 minutes.



**Figure 3.2:** Fines couches de FAPbX<sub>3</sub> où  $X_3 = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I \text{ et } Cl_2Br\}$  synthétisé avec la technique à faible coût du spin coating.

### 3.3- Résultats et discussion

#### 3.3.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt

La formation de pérovskites aux halogénures métalliques dépend de diverses exigences. Premièrement, il doit y avoir une neutralité de charge entre les cations et les anions:

$$N_{FA} + N_{Pb} = 3N_X$$

Où  $N$  représente la valence. Il doit également se produire deux conditions liées à la taille de ses ions. Le premier concerne la stabilité de l'octaèdre PbX<sub>6</sub>, qui peut être estimée par le facteur octaédrique:

$$\mu = \frac{r_{Pb}}{r_X}$$

La seconde concerne l'empaquetage des ions dans les structures cristallines, qui peut être évalué par le facteur de tolérance de Goldschmidt:

$$t = \frac{(r_{FA} + r_X)}{\sqrt{2}(r_{Pb} + r_X)}$$

Où  $r_{FA}$ ,  $r_{Pb}$  et  $r_X$  sont respectivement les rayons ioniques de FA<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et de l'halogénure X dans FAPbX<sub>3</sub>. Les rayons ioniques de FA<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et de l'halogénure X = (I, Br, Cl) sont répertoriés dans le Tableau 1 :

**Tableau 3.1** : Rayons ioniques effectifs de Shannon-Prewitt ( $r_{eff}$ ) de FA<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et des halogène X = (I, Br, Cl) [17,18].

Ions	Charge	$r_{eff}$ (Å)
CH(NH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (FA <sup>+</sup> )	+1	2.2
Pb <sup>2+</sup>	+2	0.98
I <sup>-</sup>	-1	2.2
Br <sup>-</sup>	-1	1.96
Cl <sup>-</sup>	-1	1.81

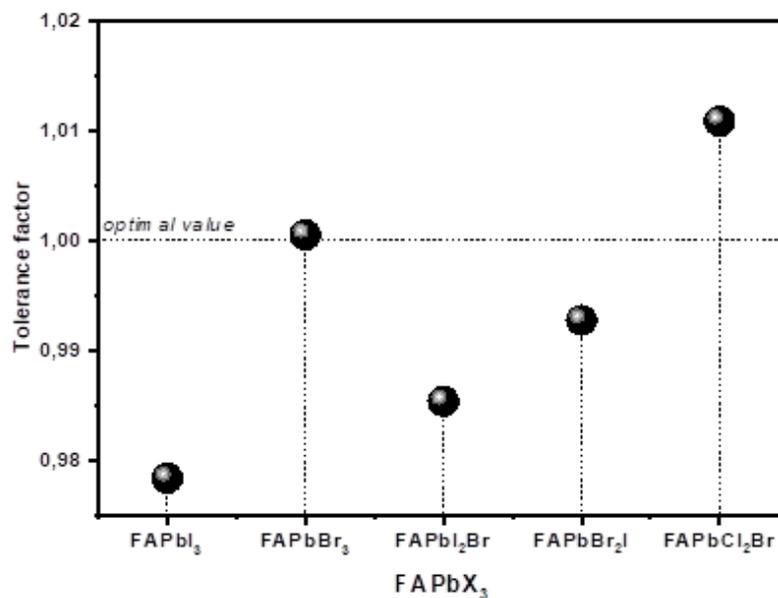
Pour les pérovskites mixtes FAPbX<sub>3</sub> telle que FAPbX<sub>1(3-x)</sub>X<sub>2(x)</sub>, le rayon  $r_X$  est calculé à l'aide de l'équation:

$$3r_X = (3 - x)r_{effX_1} + xr_{effX_2}$$

**Tableau 3.2** : facteur de tolérance  $t$ , facteur octaédrique  $\mu$ , et les rayons équivalent effectifs  $r_X$  pour les FAPbX<sub>3</sub> où X<sub>3</sub> = {I<sub>3</sub>, Br<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>Br, Br<sub>2</sub>I et Cl<sub>2</sub>Br}

FAPbX <sub>3</sub>	$r_X(\text{Å})$	$\mu$	$t$
FAPbI <sub>3</sub>	2.2	0.44	0.978
FAPbBr <sub>3</sub>	1.96	0.5	1.001
FAPbI <sub>2</sub> Br	2.12	0.46	0.985
FAPbBr <sub>2</sub> I	2.04	0.48	0.993
FAPbCl <sub>2</sub> Br	1.86	0.52	1.011

Presque toutes les pérovskites stables connues ont des facteurs de tolérance compris entre 0,8 et 1,00 et le facteur octaédrique entre 0,4 et 0,9 environ.  $t$  dans la plage de  $0,8 < t < 1,0$  favorise les structures cubiques idéales ou la structure pérovskite déformée avec un octaèdre incliné.  $t > 1,0$  ou  $t < 0,8$  indique une possibilité négligeable de formation de phase pérovskite. Les facteurs de tolérance pour les FAPbX<sub>3</sub> sont indiqués sur La figure 3.3.



**Figure 3.3** : Valeurs des facteurs de tolérance pour les différents FAPbX<sub>3</sub> où X<sub>3</sub> = {I<sub>3</sub>, Br<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>Br, Br<sub>2</sub>I et Cl<sub>2</sub>Br}

Les valeurs du facteur de tolérance indiquent que tous les  $FAPbX_3$  convergent vers la valeur 1, à l'exception de  $FAPbCl_2Br$  qui a un facteur de tolérance juste au-dessus de 1, ce qui indique tout de même la possibilité d'avoir la structure pérovskite.  $FAPbBr_3$  montre la valeur optimale du facteur de tolérance, la plus proche de 1. Par conséquent, nous pouvons nous attendre à une structure cubique pour  $FAPbBr_3$ . De plus,  $FAPbBr_2I$  et  $FAPbI_2Br$  affichent des facteurs très proche de 1. Cela montre que l'utilisation de brome comme halogénure dans la structure pérovskite est utile pour former la structure souhaitée.

### 3.3.2. Analyses structurales

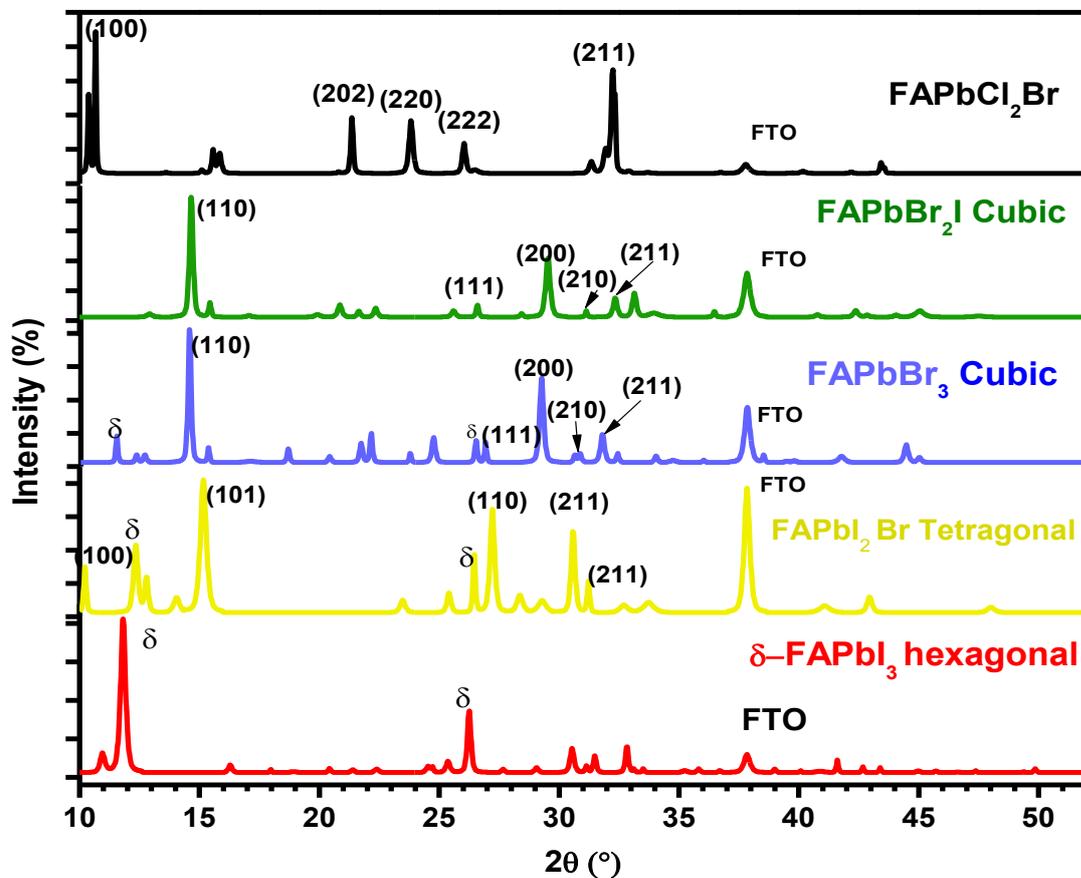
#### 3.3.2.1 Analyses structurales par DRX

La figure 3.4 montre les modèles DRX de différents films  $FAPbX$  où  $X = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I \text{ et } Cl_2Br\}$ . Les diffractogrammes indiquent la formation de structure pérovskite. Le film  $FAPbI_3$  synthétisé présente deux phases ; la phase  $\beta$ - $FAPbI_3$  avec le système cristallin tétragonal, mais en très petite quantité, et Les sommets avec de fortes intensités détectées aux positions  $2\theta$  égales à  $12,24$  et  $26,25^\circ$  montre la présence de la phase hexagonale  $\delta$ - $FAPbI_3$  en grande quantité [15]. Le diffractogramme de la pérovskite chlorée indiquent une décomposition avancée en ses précurseurs. Comme prévu, grâce au calcul du facteur de tolérance, la cristallisation de  $FAPbBr_3$  et  $FAPbBr_2I$  aboutit à un système cristallin cubique, les pics aux angles  $2\theta$  égal à  $14,5$  et  $29,22^\circ$  sont affectés respectivement aux plans (110) et (200).  $FAPbr_2I$  ne montre aucune trace de la phase  $\delta$  contrairement à  $FAPbBr_3$  qui affiche un faible pic à  $11,5^\circ$  attribuable à la phase  $\delta$ .  $FAPbI_2Br$ , comme  $FAPbI_2$ , présente un mélange de la phase tétragonale  $\beta$ - $FAPbI_2Br$  et de la phase hexagonale  $\delta$ - $FAPbI_2Br$ . Les pics aux angles  $2\theta$  égaux à  $15,16$ ,  $27,21$  et  $30,58^\circ$  sont affectés aux plans (101), (110) et (211) respectivement. Tandis que les sommets aux angles  $12,34$  et  $26,45^\circ$  sont dus au système hexagonal des Phase  $\delta$ - $FAPbI_2Br$ . Comme prévu avec le facteur de tolérance, l'augmentation de La quantité de brome (Br) favorise le système pérovskite cubique idéal. Les mesures DRX nous indiquent également que le  $FAPbBr_2I$ , en plus de cristalliser dans un système cubique, ne présente pas de migration de phase. La taille du cristal pour les cinq échantillons a été calculée à

partir des pics de la diffraction des rayons X en mesurant les FWHM, des plans (110) et (200) pour FAPbBr<sub>3</sub> et FAPbBr<sub>2</sub>I, le (110) pour FAPbI<sub>3</sub> et les plans (101) et (110) pour FAPbI<sub>2</sub>Br. L'équation de Debye-Scherrer pour calculer la taille des cristaux est donnée par :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec  $\beta$  : FWHM ;  $K = 0,9$  ;  $\theta$  : angle de Bragg et  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$  : la longueur d'onde du rayon

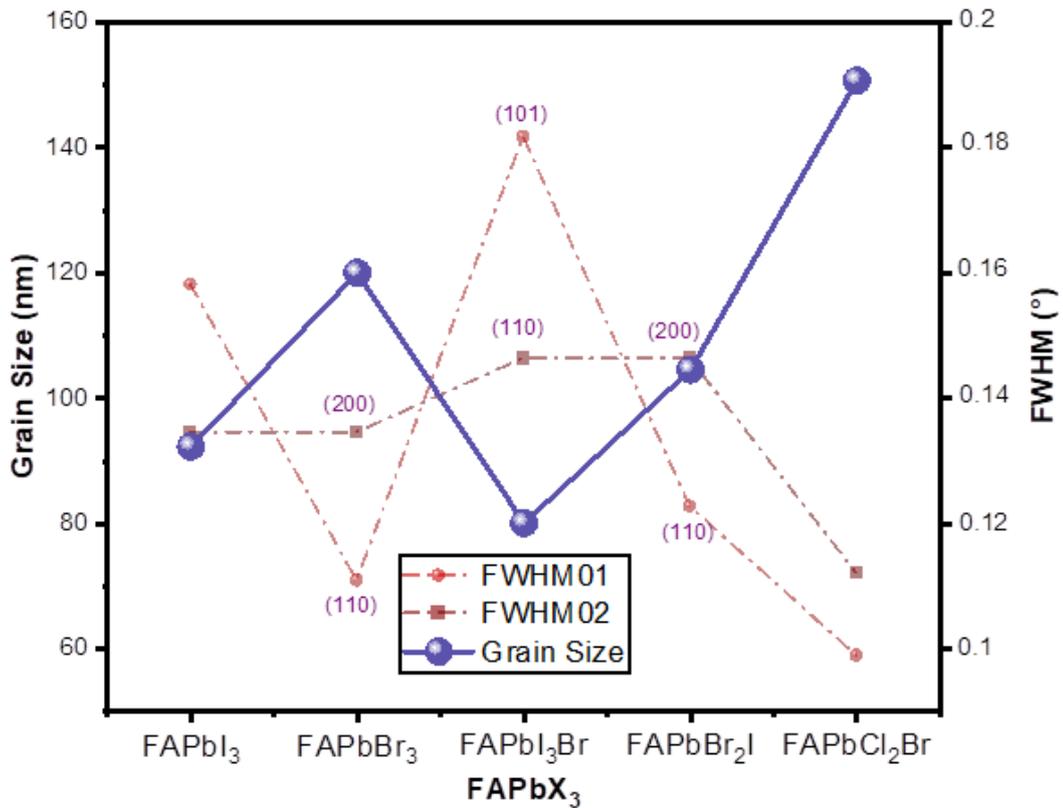


**Figure 3.4** : Analyse des diffractogramme des différentes couches minces de perovskite FAPbX<sub>3</sub> où X<sub>3</sub> = {I<sub>3</sub>, Br<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>Br, Br<sub>2</sub>I et Cl<sub>2</sub>Br} perovskite films

Pour avoir une estimation des défauts de grain et des déformations dans le film mince, la déformation effective et la densité de dislocation du réseau cristallin ont été calculée. Nous avons utilisé l'équation 2 pour déterminer la déformation effective du réseau et l'équation 3 pour la densité de dislocation. La granulométrie des couches ( $D$ ) est comprise entre 44 nm et 89 nm (Tableau 3.3)

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$



**Figure 3.5 :** Largeurs à la moitié du maximum (FWHM) et tailles des cristaux pour les cinq échantillons de  $FAPbX_3$ .

Outre la stabilité de phase, la taille des grains du film de pérovskite a également un effet dominant sur la stabilité des dispositifs. De nombreuses recherches ont montré que la dégradation thermique et lumineuse se produit principalement aux joints de grains en raison de la migration des ions halogènes provoquant la décomposition de la pérovskite. Les grandes tailles de grains sont associées à une cristallinité élevée, ce qui réduit le nombre de joints de grains et augmente la stabilité de la perovskite [19,20].

La taille des particules, la densité de dislocation et les valeurs de déformation du réseau, résumées dans le *Tableau 3.3*, montrent que le pérovskite chlorée,  $FAPbCl_2Br$  à la meilleure taille de grain de 89 nm suivit par le  $FAPbBr_3$  avec des grains d'environ 61 nm. Vient ensuite le  $FAPbI_3$  avec des particules deux fois plus petite que celles de  $FAPbCl_2Br$  de 45 nm. Les pérovskites mixtes avec l'iode(I) et le

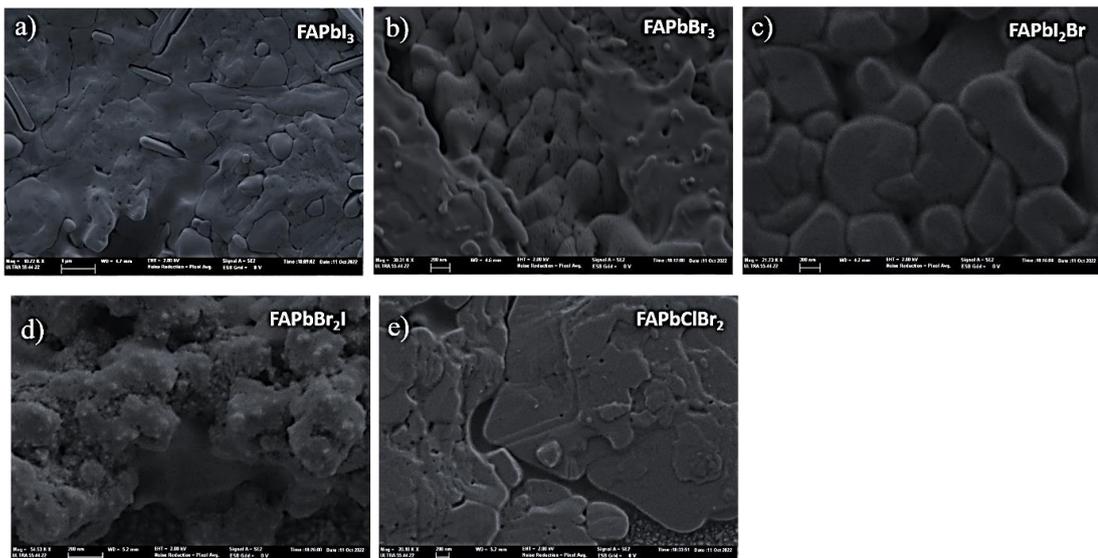
brome (*Br*) ont aussi des petites particules, 44 nm pour le FAPbI<sub>2</sub>Br et 45 nm pour le FAPbBr<sub>2</sub>I.

**Tableau 3.3** : La taille des cristaux, la déformation effective et la densité de dislocation des couches minces de FAPbX<sub>3</sub>

FAPbX <sub>3</sub>	Taille des grains ( <i>D</i> nm)	Densité de dislocation ( $\delta$ 10 <sup>-5</sup> nm <sup>-2</sup> )	Déformation effective ( $\epsilon$ 10 <sup>-3</sup> )
FAPbI <sub>3</sub>	92.31	1.17	2.8
FAPbBr <sub>3</sub>	120.02	6.94	1.7
FAPbI <sub>2</sub> Br	80.09	1.56	2.7
FAPbBr <sub>2</sub> I	104.55	9.15	1.9
FAPbCl <sub>2</sub> Br	150.72	4.4	1.2

### 3.3.2.2 Morphologie de surface

La morphologie de surface des pérovskites FAPbX<sub>3</sub> a été examinée par MEB (Figure 3.6), les images confirment la présence de nanoparticules de pérovskite synthétisées. Précédemment prédite avec l'équation de Debye-Scherrer, la taille des grains varie en fonction de la nature de l'halogène (Tableau 3.3).



**Figure 3.6** : Images MEB pour les différentes couches de FAPbX<sub>3</sub> où X<sub>3</sub> = {I<sub>3</sub>, Br<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>Br, Br<sub>2</sub>I et Cl<sub>2</sub>Br avec (a) FAPbI<sub>3</sub>, (b) FAPbBr<sub>3</sub>, (c) FAPbI<sub>2</sub>Br, (d) FAPbBr<sub>2</sub>I, (e) FAPbCl<sub>2</sub>Br.

Les images des films de pérovskite  $FAPbI_3$  et  $FAPbI_2Br$  montrent une surface lisse avec une granulométrie non homogène. Tandis que le  $FAPbBr_2I$  et le  $FAPbBr_3$  ont une surface assez rugueuse. Le  $FAPbCl_2Br$  donne en de gros cristaux, mais sa surface est discontinue et peu recouverte.

### 3.3.3 UV- Visible et photoluminescence

Les spectres UV-Vis enregistrés pour les longueurs d'ondes de 300 à 1000  $nm$  pour les pérovskites  $FAPbX_3$ , montrent une grande dépendance de la capacité d'absorption à la nature de l'halogène (Figure 3.7).

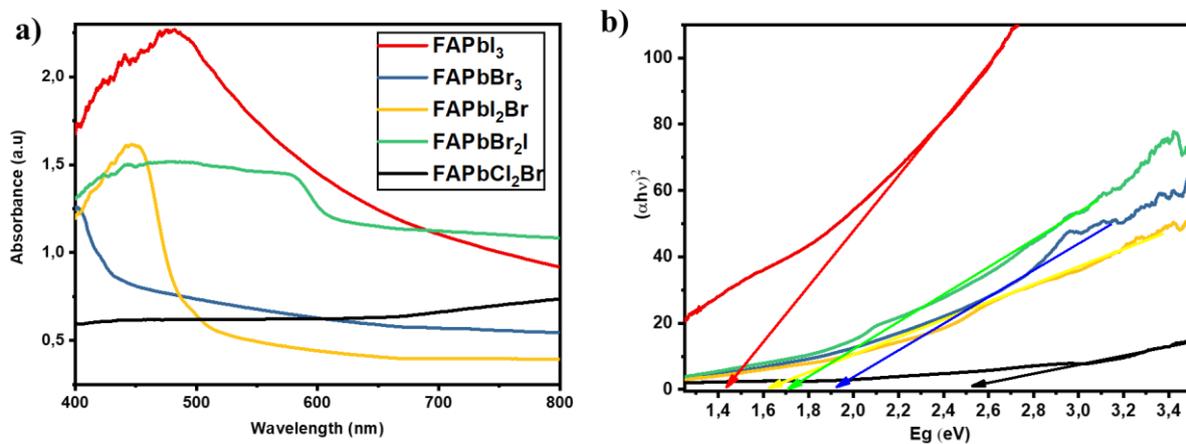
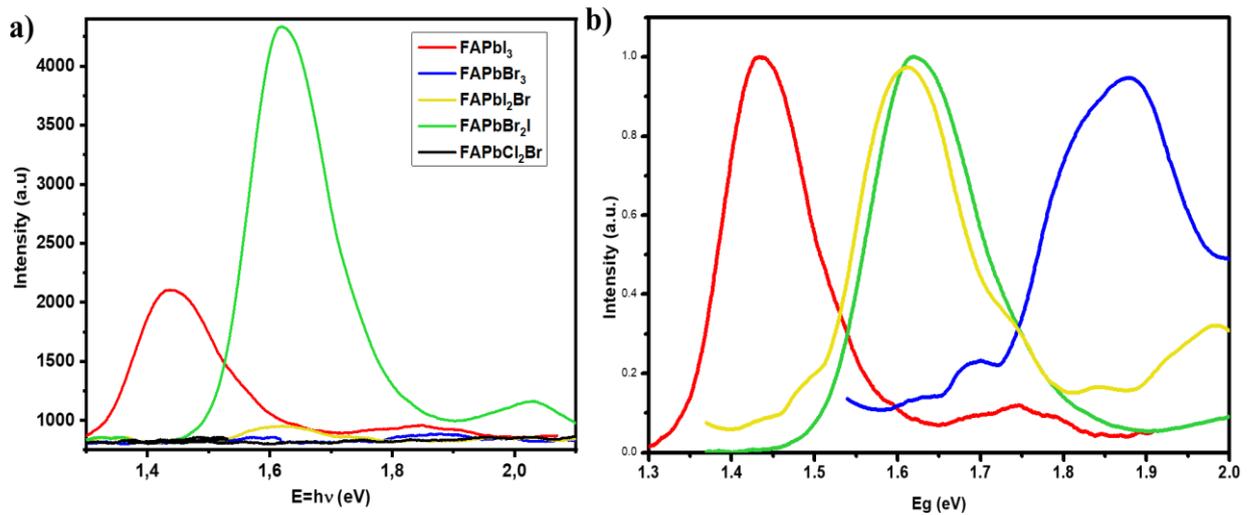


Figure 3.7 : (a) spectres d'absorption UV-visible des différentes couches de  $FAPbX_3$ , (b) band gap estimée pour les différentes couches.

Comme on pouvait s'y attendre, L'iodure de plomb formamidinium ( $FAPbI_3$ ) a la meilleure absorbance qui atteint son maximum de 2.25 à 475  $nm$  et décroît exponentiellement jusqu'à 0,75 à 800  $nm$ . Sa bande interdite, estimée par la méthode Tauc, vaut  $E_g = 1,45 eV$ . Le  $FAPbBr_3$  a un pic d'absorption de 1,25 à 400  $nm$  et absorbe très faiblement tous les autres rayons de longueur d'onde supérieur à 450  $nm$  ( $\sim 0,5$ ). Sa bande interdite vaut 1,85  $eV$ . La pérovskite chlorée, le  $FAPbCl_2Br$  présente la plus faible absorption, environ 0.5, sur tout le domaine du visible et a la bande interdite la plus large de 2,48  $eV$ . Les pérovskites mixtes avec l'iode(I) et le brome (Br), le  $FAPbI_2Br$  et le  $FAPbBr_2I$ , atteignent leur maximum respectivement de 1,51 et de 1,5 à la même longueur d'onde de 450  $nm$ . Mais l'absorbance de  $FAPbI_2Br$  chute en dessous de 0,5 pour les longueurs d'onde supérieur à 500  $nm$  tandis que

l'absorbance de  $FAPbBr_2I$  reste à son maximum jusqu'à 600 nm et diminue progressivement jusqu'à 1,25 à 900 nm. Le  $FAPbI_2Br$  et le  $FAPbBr_2I$  affichent des bandes interdites proches de 1,61 et 1,65 eV respectivement.

La photoluminescence (PL) est un processus par lequel une couche absorbe des photons puis réémet des photons. Le principe est d'exciter des électrons de la  $BV$  avec un photon d'une énergie supérieure à  $E_g$  du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la  $BC$  créant ainsi une paire d'électron-trou.



**Figure 3.8 :** (a) Photoluminescence PL des couches mince  $FAPbX$ . (b) Photoluminescence normalisée.

Les mesure PL aux longueurs d'ondes de 300 à 1000 nm représentées à la Figure 3.8 montrent qu'à l'opposé des autres halogénures mixte plombate de formamidinium ( $FAPbI_2Br$ ,  $FAPbCl_2Br$ ), qui émettent très peu de photon, le  $FAPbBr_2I$  est environ trois fois plus photoluminescent que le  $FAPbI_3$  et la longueur d'onde des photons émis par les échantillons de pérovskites diminue avec l'augmentation de la quantité de brome.

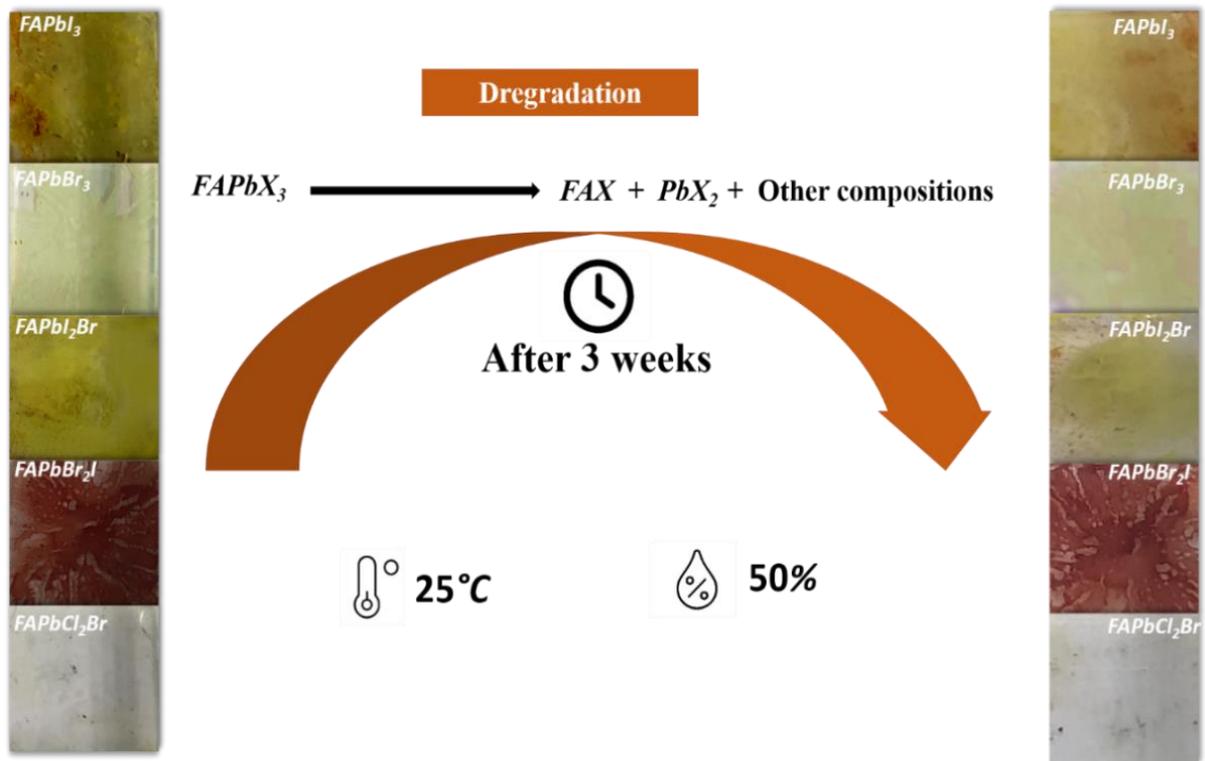
**Tableau 3.4 :** Résumé des band gap des différentes couches de  $FAPbX_3$  estimée par mesure d'absorption et de photoluminescence.

$FAPbX_3$	Bande Gap par Absorption		Pic d'émission PL		Décalages anti-stokes (meV)
	$\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)	
$FAPbI_3$	855	1.45	864	1.44	15
$FAPbBr_3$	670	1.85	661	1.88	27

$FAPbI_2Br$	770	1.61	765	1.62	10
$FAPbBr_2I$	752	1.65	766	1.62	31
$FAPbCl_2Br$	500	2.48	-	-	-

### 3.4. Etude de dégradation

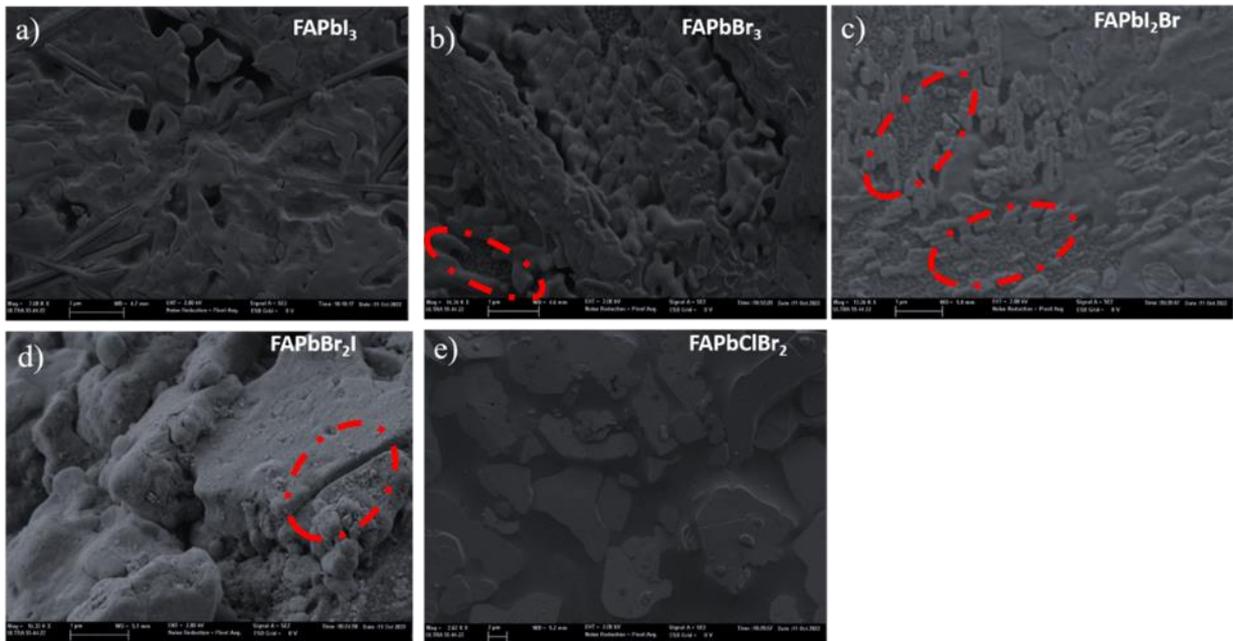
Le plus grand facteur qui empêche la commercialisation ou même l'industrialisation des cellules solaire, avec comme couche absorbeur la pérovskite, est l'instabilité de ce dernier en contact avec l'aire ambiante. Même s'il est démontré que le  $FAPbI_3$  résiste mieux à l'humidité et à l'oxydation, il n'en demeure pas plus utile car la taille relativement grande du cation  $MA^+$ , à température ambiante, pousse le  $FAPbI_3$  à se stabiliser sous une phase jaune non pérovskite qui absorbe mal dans le UV-visible. La Figure 3.9 montre la photographie des couches de  $FAPbX_3$  placés dans un environnement sombre à 50% d'humidité pendant trois (3) semaines.



**Figure 3.9 :** Mécanisme de dégradation et photographies des couches fraîche et âgées après trois (3) semaines de conservation à l'ombre et à 50% d'humidité

Les couches  $FAPbBr_3$ ,  $FAPbBr_2I$  et  $FAPbCl_2Br$  ne montrent aucun changement de teinte significatif. Après trois semaines, le  $FAPbI_3$  a une couleur qui indique la disparition complète de la phase pérovskite noire.

La *Figure 3.10* présente l'image *MEB* des films minces de pérovskites vieilles de trois semaines.

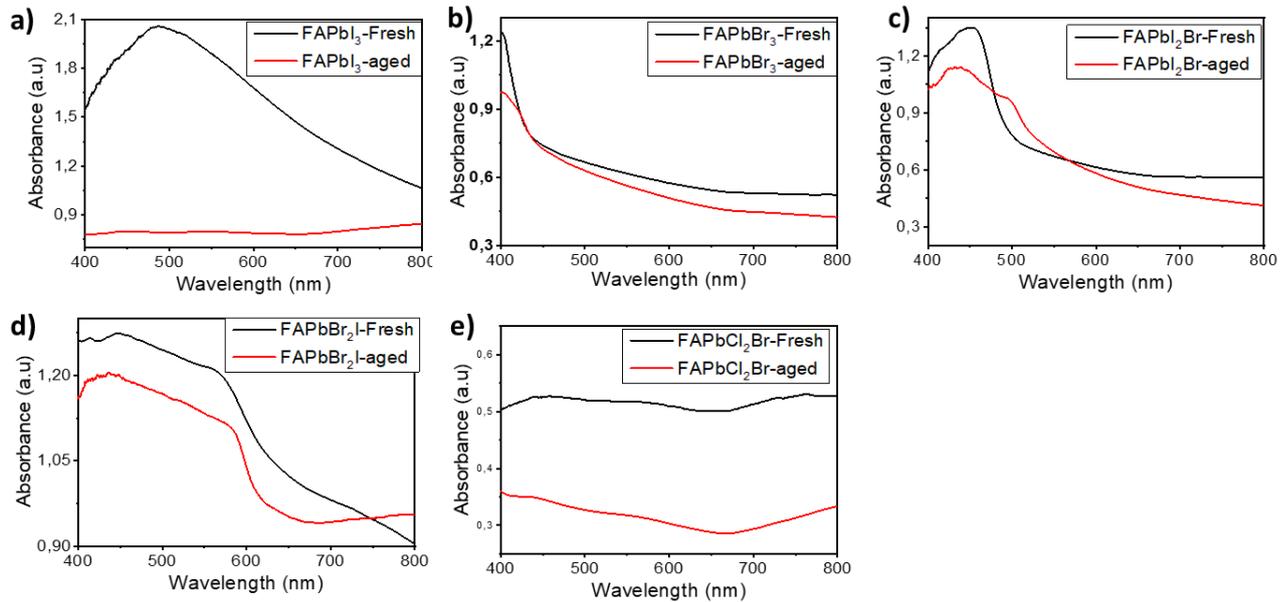


**Figure 3.10** : Images *MEB* des surfaces dégradés des différentes couches de pérovskites après trois semaines de conservation dans un environnement sombre avec 50% d'humidité : (a)  $FAPbI_3$ , (b)  $FAPbBr_3$ , (c)  $FAPbI_2Br$ , (d)  $FAPbBr_2I$ , (e)  $FAPbCl_2Br$ .

On constate que le  $FAPbCl_2Br$  présente la couche la plus dégradé. Agé de trois semaines, le  $FAPbCl_2Br$  présente une surface plate et discontinue qui diffère de sa structure initiale. On peut donc conclure que  $FAPbCl_2Br$  exposé aux conditions ambiantes se décompose en ses précurseurs ( $FABr$  et  $PbCl_2$ ). Cette dégradation ne se manifeste par aucun changement de couleur mais on observe une baisse drastique de l'absorption déjà faible des rayons UV-vis (*Figure 3.11*).

Le  $FAPbBr_3$  et le  $FAPbBr_2I$ , quant à eux, ont une assez bonne stabilité car leur surface ne présente pas de grand changement. Même si le  $FAPbBr_2I$  présente des défauts de surface et le  $FAPbBr_3$  des trous qui laisse entrevoir la couche *FTO*. Le  $FAPbI_2Br$  présente beaucoup moins d'agglomérat de particules, présentant ainsi une surface granuleuse, discontinue et très peu recouverte de pérovskite. Cela peut être

la cause du changement de couleur de la cellule, d'une couleur jaune foncé à une couleur jaune plus claire et même transparent par endroit. Le  $FAPbI_3$  a une surface presque identique à sa surface avant vieillissement. Mais les mesures de l'absorption confirment son changement de système cristallin.

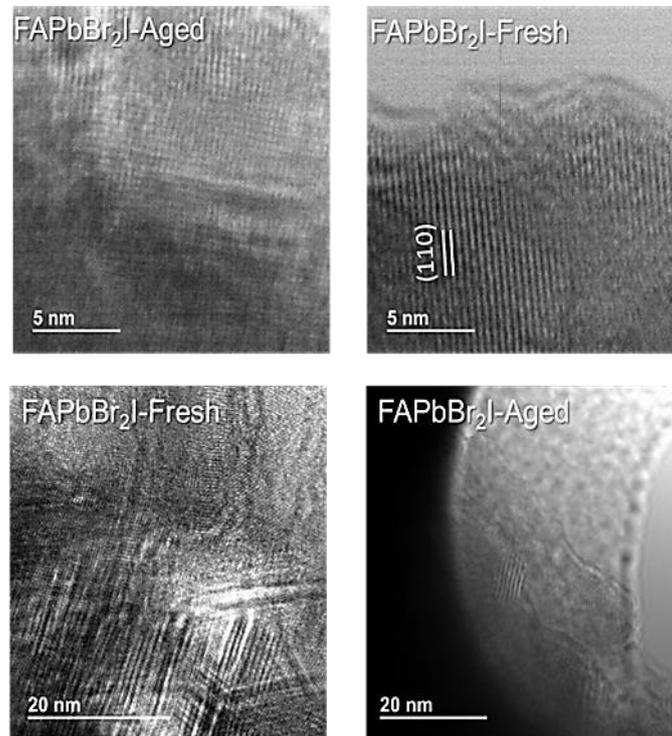


**Figure 3.11** : Comparaison de l'absorption des différentes couches avant et après leur vieillissement : (a)  $FAPbI_3$ , (b)  $FAPbBr_3$ , (c)  $FAPbI_2Br$ , (d)  $FAPbBr_2I$ , (e)  $FAPbCl_2Br$

En effet, comme illustré à la Figure 3.11 a, le coefficient d'absorption du  $FAPbI_3$  baisse drastiquement 2 semaines après sa synthèse. Le  $FAPbBr_3$ , à l'image de sa stabilité, a un coefficient d'absorption qui change très peu. La pérovskite chlorée, le  $FAPbCl_2Br$  présente la plus faible absorption qui diminue avec le vieillissement de la couche. Les pérovskites mixtes avec l'iode ( $I$ ) et le brome ( $Br$ ), le  $FAPbI_2Br$  et le  $FAPbBr_2I$ , atteignent maintenant leur maximum respectivement de 1,1 et de 1,3 toujours à la même longueur d'onde de 450 nm. Mais l'absorbance de  $FAPbI_2Br$  chute en dessous de 0,5 pour les longueurs d'onde supérieur à 500 nm tandis que l'absorbance de  $FAPbBr_2I$  reste à son maximum jusqu'à 600 nm et diminue progressivement jusqu'à 0,95 à 900 nm.

Les films  $FAPbBr_2I$  vieillis présentent de bonnes propriétés optiques et une stabilité sous humidité et température ambiante en tant que couche absorbante pour

les cellules solaires. Aucun changement de couleur n'est observé après trois semaines, ce qui indique la bonne stabilité des matériaux  $FAPbBr_2I$ .



**Figure 3.12 :** Images TEM des couches de  $FAPbBr_2I$  fraîches et âgées avec différents grossissements.

Ces observations sont confirmées par les images *TEM* qui montre également la bonne cristallinité des échantillons âgés [16]. La Figure 3.12 montre les images obtenues au microscopie électronique à transmission des couches mince de  $FAPbBr_2I$  frais et âgés de 3 semaines avec une résolution de 5 nm et 20 nm. Nous voyons clairement l'alignement des plans qui correspond au plan (110) du système cubique adopté par les échantillons  $FAPbBr_2I$  frais et vieillis. En effet, les plans visibles au *TEM* sont espacés de 0,384 nm ce qui correspond à l'angle de diffraction  $2\theta=15,8^\circ$ , d'après la formule de Bragg :

$$\theta = \sin^{-1} \left( \frac{1}{2} n \frac{\lambda}{d} \right)$$

et d'après les diagrammes *DRX* , à l'angle  $2\theta = 14,5^\circ$  on a le pic du plan (110) pour le  $FAPbBr_2I$  (Figure 3.4).

### 3.5. Conclusion

La technique du spin-coating a été utilisée pour synthétiser des couches minces de pérovskite  $FAPbX_3$  à température ambiante. L'effet de la nature de l'halogène  $X = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I, Cl_2Br\}$  sur la stabilité et les caractéristiques optiques des couches a été étudié par analyse  $DRX$ ,  $MEB$ , mesure d'absorption et de photoluminescence. Les pérovskites mixtes avec l'iode ( $I$ ) et le brome ( $Br$ ) ( $FAPbI_2Br$  et  $FAPbBr_2I$ ) présentent un bon compromis entre stabilité et bande gap. Car, à l'opposé de  $FAPbI_3$  qui présente de bonnes caractéristiques optiques mais absorbe mal la lumière après trois semaines sous condition ambiante, ces pérovskites mixtes absorbent bien dans le visible même après vieillissement et les images  $MEB$  montrent que leur structure a une stabilité proche de celle de  $FAPbBr_3$ . De plus les mesures de photoluminescence montrent que le  $FAPbBr_2I$  est environ trois fois plus photoluminescent que le  $FAPbI_3$ , ce qui pourrait signifier que celui-ci convertit beaucoup plus les photons absorbés en paires d'électron-trou. Par conséquent, nous pouvons affirmer que  $FAPbBr_2I$  est le meilleur film pour une application photovoltaïque.

**Références :**

1. Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J., Leijtens, T., ... & Snaith, H. J. (2013). Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342(6156), 341-344.
2. G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Gratzel, T.C. (2013). Longdistance balanced electron and hole transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, *Science* 342 (6156) 344–347.
3. C.C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, M.D. McGehee, (2018). Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics, *Chem. Rev.* 119 (5) 3418–3451.
4. B. Li, Y. Li, C. Zheng, D. Gao, W. Huang, (2016). Advancements in the stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and improvement approaches, *RSC Adv.* 6 (44) 38079–38091.
5. T. Leijtens, G.E. Eperon, N.K. Noel, S.N. Habisreutinger, A. Petrozza, H.J. Snaith, (2015) Stability of metal halide perovskite solar cells, *Adv. Energ. Mater.* 5 (20), 1500963.
6. Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Donafologo Soro, Mari Soucase, Bernabé, (2022). Mixed halide head perovskites thin films: stability and Growth Investigation, *Optik* 261, 169222, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169222>.
7. A. Bouich, J. Mari-Guaita, B.M. Soucase, P. Palacios, (2022). Manufacture of highefficiency and stable lead-free solar cells through antisolvent quenching engineering, *Nanomaterials* 12 (17) 2901.
8. N. Bouri, A. Talbi, Y. Khaaissa, S. Derbali, A. Bouich, K. Nouneh, (2022). Insight into MAPb1-xEuxI3 based perovskite solar cell performance using SCAPS Simulator, *Optik* 170235.
9. D. Strachala, M. Kratochvíl, J. Hylský, A. Gajdoš, L. Chladil, J. Vaněk, P. Cudek, (2020). Development of stable perovskite solar cell, in: *Renewable Energy Engineering, Technology, Innovation*, Springer, Cham, pp. 653–665.
10. Z. Zheng, S. Wang, Y. Hu, Y. Rong, A. Mei, H. Han, (2022). Développement de cellules solaires à perovskite à base d'iodure de plomb formamidinium: efficacité et stabilité, *Chem. Sci.* 13 (8) 2167–2183.
11. A.W. Stewart, A. Bouich, B.M. Soucase, (2021). Enhancing the stability and crystallinity of CsPbIBr<sub>2</sub> through antisolvent engineering, *Journal of Materials Science* 56 (36) 20071–20086.

12. Y. Liu, S. Akin, A. Hinderhofer, F.T. Eickemeyer, H. Zhu, J.Y. Seo, M. Gratzel, (2020). Stabilization of highly efficient and stable phase-pure FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells by molecularly tailored 2D-overlayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (36) 15688–15694.
13. A.W. Stewart, A. Bouich, B. Mari, (2021) Inorganic perovskites improved film and crystal quality of CsPbI<sub>2</sub>Br when doped with rubidium, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32 (20) 24825–24833.
14. M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith, (2014). The emergence of perovskite solar cells, *Nat. Photonics* 8 (7) 506–514.
15. S. Prathapani, D. Choudhary, S. Mallick, P. Bhargava, A. Yella, (2017). Experimental evaluation of room temperature crystallization and phase evolution of hybrid perovskite materials, *CrystEngComm* 19 (27) 3834–3843.
16. X. Duan, F. Liu, H. Kwon, Y. Byun, I. Minn, X. Cai, X. Yang, (2020). (S)-3-(Carboxyformamido)-2-(3-(carboxymethyl) ureido) propanoic acid as a novel PSMA targeting scaffold for prostate cancer imaging, *J. Med. Chem.* 63 (7) 3563–3576.
17. R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, vol. 300, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
18. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Phys. Diffr. Theor.Gen.Crystallogr.* 32(5)(1976)751–767.
19. L. Wang, X. Wang, L. Zhu, S.B. Leng, J. Liang, Y. Zheng, C.C. Chen, Favorable grain growth of thermally stable formamidinium-methylammonium perovskite solar cells by hydrazine chloride, *Chem. Eng. J.* 430 (2022), 132730.
20. Y. Deng, X. Zheng, Y. Bai, Q. Wang, J. Zhao, J. Huang, Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules, *Nat. Energy* 3 (7) (2018) 560–566.

Partie 4 :

**Optimisation des propriétés  
optoélectroniques et structurales du  
matériau pérovskite à l'halogénure  
mixte  $\text{FAPbBr}_2\text{I}$  par le dopage au  
bismuth.**

## 4- Optimisation des propriétés optoélectroniques et structurales du matériau pérovskite à l'halogénure mixte $FAPbBr_2I$ par le dopage au bismuth.

### 4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons conclu que, le pérovskite mixte  $FAPbBr_2I$  était le meilleur compromis en termes de stabilité et de propriétés optiques. Cette pérovskite mixte absorbe bien la lumière visible même après un temps assez long d'exposition aux conditions ambiantes. Mais le  $FAPbBr_2I$  a un band gap trop large d'environ  $1.65\text{ eV}$  loin de la valeur idéale pour les applications photovoltaïques de  $1.37\text{ eV}$ . Plusieurs auteurs ont démontré que le dopage de certains matériaux pérovskites par le bismuth diminuait de façon assez significative leur band gap [1-3].

Dans cette partie, nous avons observé l'effet du bismuth sur les propriétés optoélectroniques et structurales de la pérovskite à l'halogénure mixte  $FAPbBr_2I$ . Pour atteindre cet objectif, nous avons synthétisé des couches minces de pérovskite en variant les pourcentages de bismuth de 0 à 100%. Nous avons utilisé les mêmes techniques de caractérisation que dans la partie précédente, la diffraction des rayons  $X$ , le ( $MEB$ ), la mesure d'absorbance et de photoluminescence, afin d'analyser et d'interpréter les propriétés optiques et structurales des couches minces produites. En mesurant l'évolution du band gap en fonction de la concentration de bismuth dans les matériaux pérovskites, nous espérons pouvoir déterminer jusqu'à quel point le band gap peut être modifié par cette méthode et établir les mécanismes responsables de cette réduction.

### 4.2. Matériels et méthodologie

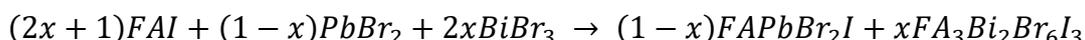
#### 4.2.1. Matériels

Tous les échantillons de  $FAPbBr_2I$  pure et dopés ont été préparés avec des précurseurs commerciaux achetés chez Sigma-Aldrich. Iodure de formamidinium ( $FAI$ ) et bromure de formamidinium ( $FABr$ ), iodure de plomb ( $PbI_2$ ), bromure de plomb ( $PbBr_2$ ) et bromure de Bismuth ( $BiBr_3$ ). Tous ces produits chimiques sont caractérisés comme étant purs à 99,9%. Le  $DMF$  99%, le  $DMSO$  99% et le diéthyl

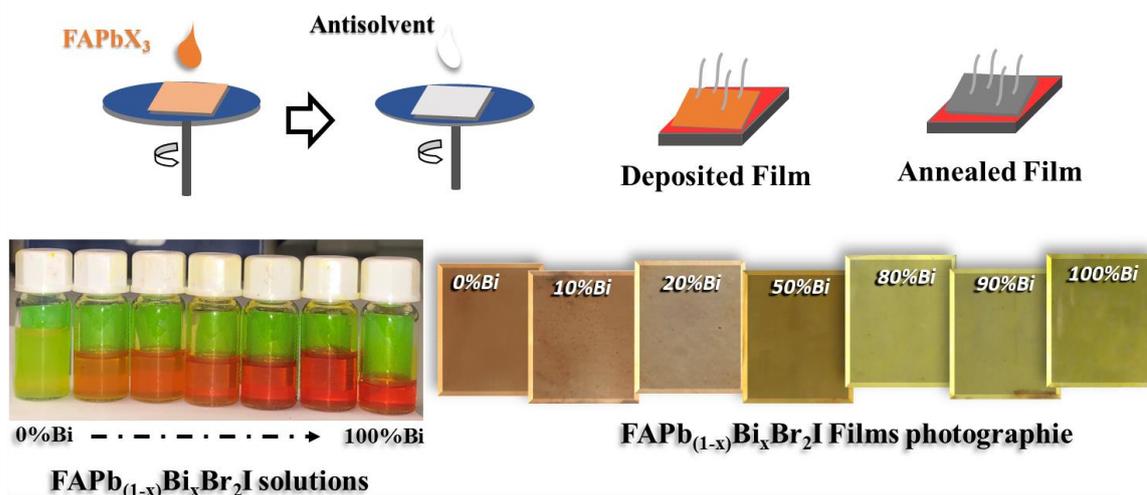
ether ont été utilisés comme solvant. Le substrat utilisé provient du même fournisseur. Ce sont des verres d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) de 25 x 25 cm, de 2,2 cm d'épaisseur et préalablement recouverts de FTO.

#### 4.2.2. Synthèse des couches minces

La figure 4.1 affiche le processus de préparation des échantillons. Les substrats FTO ont été nettoyés avec du hellmanex, de l'éthanol, de l'acétone et de l'isopropanol pendant 15 minutes sous ultrasons pour chaque changement de solution. Le FTO nettoyé est traité par UV-Ozone pour éliminer toutes les impuretés, le Bromure de plomb (PbBr<sub>2</sub>), l'Iodure de formamidinium (FAI) et le Bromure de Bismuth (BiBr<sub>3</sub>) ont été dissous respectivement dans du DMSO, dans du DMF et dans du Diethyl ethyl avant mixage. Les solutions préparées ont été étalées sur le substrat FTO nettoyé par la technique de Spin-Coating à une vitesse de 5000 rpm pendant 30 secondes. Les couches ont ensuite été recuites à 100°C pendant 20 minutes. La masses des précurseurs a été calculé suivant l'équation bilan :



Avec  $x = \{0; 0.1; 0.2; 0.5; 0.8; 0.9; 1\}$  la portion de Bismuth.



**Figure 4.1 :** Processus de synthèse des couches minces de FAPb<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>x</sub>Br<sub>2</sub>I où  $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9, \text{ et } 1\}$ .

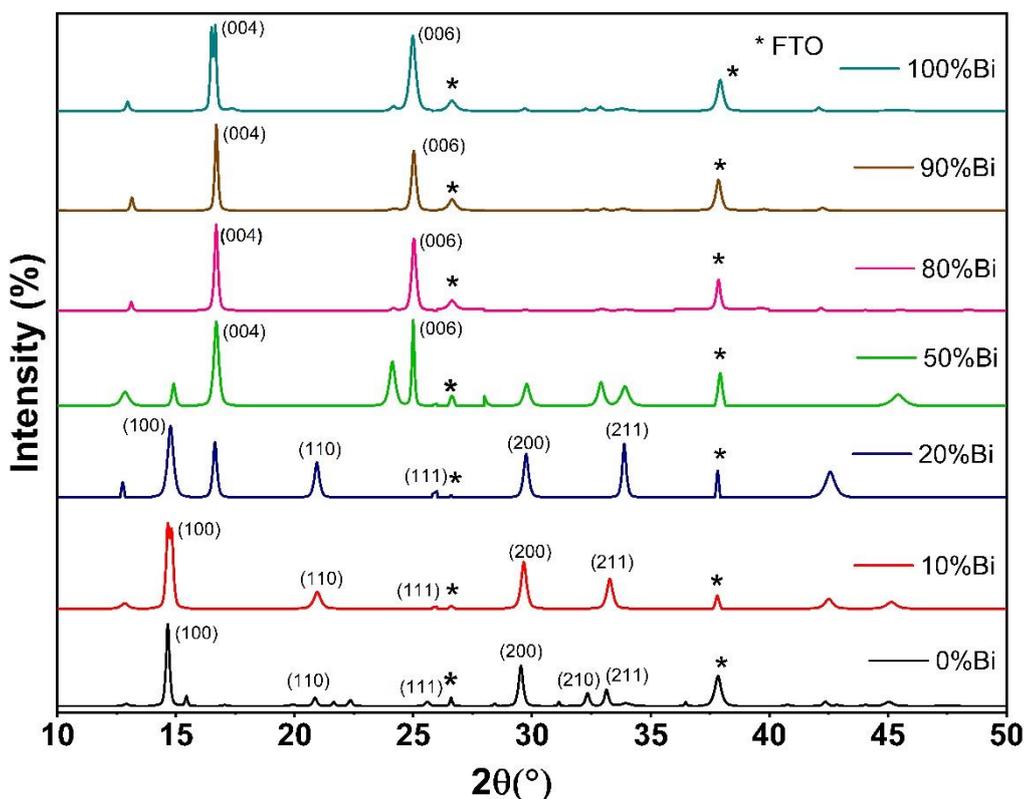
### 4.2.3. Techniques de caractérisation

Pour caractériser les échantillons, ont été utilisées la diffraction des rayons X (*DRX*), Modèle : Le diffractomètre RIGAKU Ultima IV avec un rayonnement Cu ka ( $k = 1,5418 \text{ \AA}$ ). La plage d'angle  $2\theta$  pour la mesure de diffraction est prise entre  $10^\circ$  et  $60^\circ$  ; la morphologie de surface est examinée par microscopie électronique à balayage (*MEB*) sous  $1,5 \text{ kV}$  ; L'absorption a été calculée à l'aide d'une gamme de longueurs d'onde UV-Visible de  $300$  à  $850 \text{ nm}$ , et la photoluminescence a été réalisée par laser He-Cd.

## 4.3. Résultats et Discussions

### 4.3.1. Analyses structurales par DRX

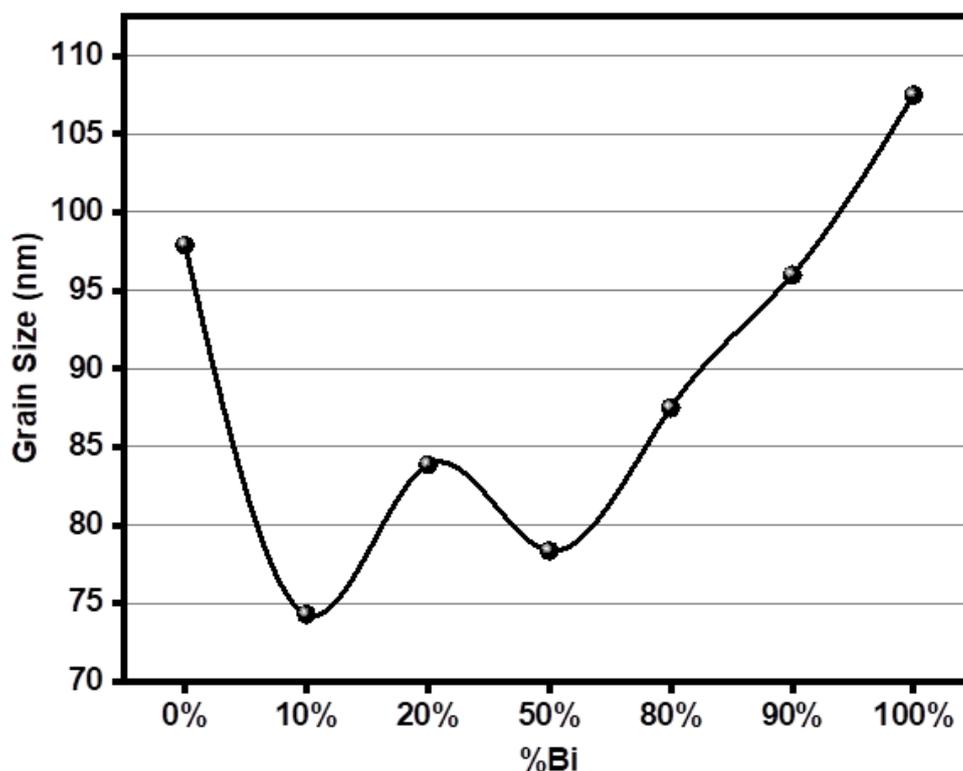
Le graphique de diffraction des rayons X des pérovskite synthétisés est illustrés à la *Figure 3.2*. Comme démontré dans la partie 3, le  $FAPbBr_2I$  semble effectivement cristallisé dans un système cubique [34]. Les pics dû aux plan ( $100$ ) et ( $200$ ) aux angles  $14.5$  et  $29.4^\circ$  en témoignent. Le  $FA_2Bi_2Br_6I_3$  pure ( $0\%Pb$ ), affiche des pics très intenses aux angle  $2\theta$  de  $16.5$  et  $25.2^\circ$  caractéristique des plans ( $004$ ) et ( $006$ ) du système hexagonal. Pour les  $FAPbBr_2I$  mixés à  $10\%$ ,  $20\%$  et  $50\%$  de Bismuth. On retrouve toujours les pics dû à la phase cubique. Jusqu'à  $10\%$  de Bismuth on observe la présence que d'une seule phase. A partir de  $20\%$  de Bismuth on a la présence des deux phases jusqu'à  $50\%$ . A partir de  $80\%$  on observe que la phase hexagonale de  $FA_2Bi_2Br_6I_3$ . La taille du cristal pour les sept échantillons a été calculée à partir des pics de la diffraction des rayons X en mesurant les *FWHM* des plans ( $100$ ) et ( $200$ ) pour les échantillons pure et dopés à  $10$  et  $20\%$  et des plans ( $004$ ) et ( $006$ ) pour tous les autres échantillons dopés.



**Figure 4.2 :** Analyse des diffractogramme des différentes couches minces de pérovskite  $FAPb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$  où  $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 \text{ et } 1\}$

Pour avoir une estimation des défauts de grain et des déformations dans le film mince, la déformation effective et la densité de dislocation du réseau cristallin ont été calculée. La granulométrie des couches ( $D$ ) est comprise entre 75 nm et 107 nm (Tableau 4.1)

Des cristaux plus grands peuvent être plus stables structurellement et moins sujets à la dégradation au fil du temps. Une raison possible est que les cristaux de petite taille ont une surface relativement plus grande par rapport à leur volume, ce qui peut augmenter leur exposition à l'environnement et accélérer leur dégradation. Les tailles moyennes des cristaux, calculée par L'équation de Debye-Scherrer, sont illustrées à la Figure 4.3.



*Figure 4.3 : Tailles des grains en fonction de la quantité de Bismuth des couches de  $FA_3Pb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$  où  $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 \text{ et } 1\}$*

Les échantillons non mixés présentent les cristaux les plus gros. Les cristaux de la couche mince de  $FAPbBr_2I$  non mixé ont un diamètre moyen d'environ 98 nm contre 107.5 nm pour la couche de  $FA_3Bi_2Br_6I_3$ -Pure. L'ajout du Bismuth jusqu'à 20% au  $FAPbBr_2I$  diminue très fortement la taille des cristaux. A seulement 10% de Bismuth, la tailles des cristaux a diminuée d'environ 25%. Le bismuth a une affinité électronique plus élevée que celle du plomb, ce qui peut entraîner une modification de la distribution des électrons dans le matériau et affecter la croissance des grains. Il y a une petite augmentation de la taille des grains avec 20% de  $Bi$ , de 74 nm à 84 nm. Cette augmentation peut être dû à la présence, presque dans la même proportion, des deux phases observées avec la diffraction des rayon  $X$ .

Au-delà, la taille des grains semble augmentée avec la quantité de bismuth, passant de 84 nm à 20% de Bismuth jusqu'à 107.5 nm pour le  $FA_3Bi_2Br_6I_3$ -Pure.

**Tableau 4.1** : La taille des cristaux, la déformation effective et la densité de dislocation des couches minces de FA<sub>3</sub>Pb<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>x</sub>Br<sub>6</sub>I<sub>3</sub> où  $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 \text{ et } 1\}$

Echantillons	$D$ (nm)	$\delta$ ( $10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ )	$\varepsilon$ ( $10^{-3} \text{ rad}$ )
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-Pure</i>	97.89	1.04	1.61
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-10%Bi</i>	74.28	1.81	2.57
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-20%Bi</i>	83.85	1.42	2.37
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-50%Bi</i>	78.35	1.63	2.90
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-80%Bi</i>	87.48	1.31	2.03
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-90%Bi</i>	95.99	1.09	2.38
<i>FA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>I<sub>3</sub>-Pure</i>	107.50	0.86	2.18

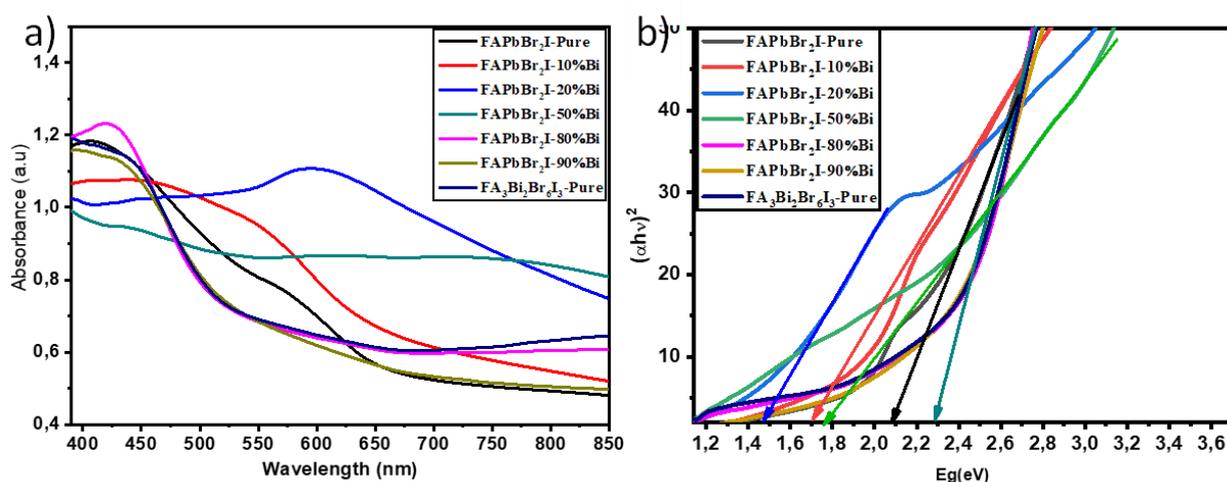
La croissance des cristaux est notamment influencée par divers facteurs tels que l'évaporation du solvant et les phénomènes thermodynamiques. L'incorporation de bismuth peut altérer la stabilité thermodynamique du matériau. Des études ont montré que l'ajout de certains dopants peut réduire la température de transition de phase, ce qui peut influencer la taille des cristaux formés lors de la synthèse [4,5].

De plus, le bismuth peut avoir une solubilité limitée dans les solvants utilisés. Lorsque la concentration de bismuth dépasse un certain seuil, il peut devenir moins soluble, entraînant une précipitation de particules de bismuth supplémentaires. Cette précipitation peut perturber la croissance des cristaux et entraîner une diminution de leur taille. Des études expérimentales sur la température des cristaux et les solvants pourraient grandement améliorer la taille des cristaux.

#### 4.3.2. Analyse d'absorbance et de photoluminescence

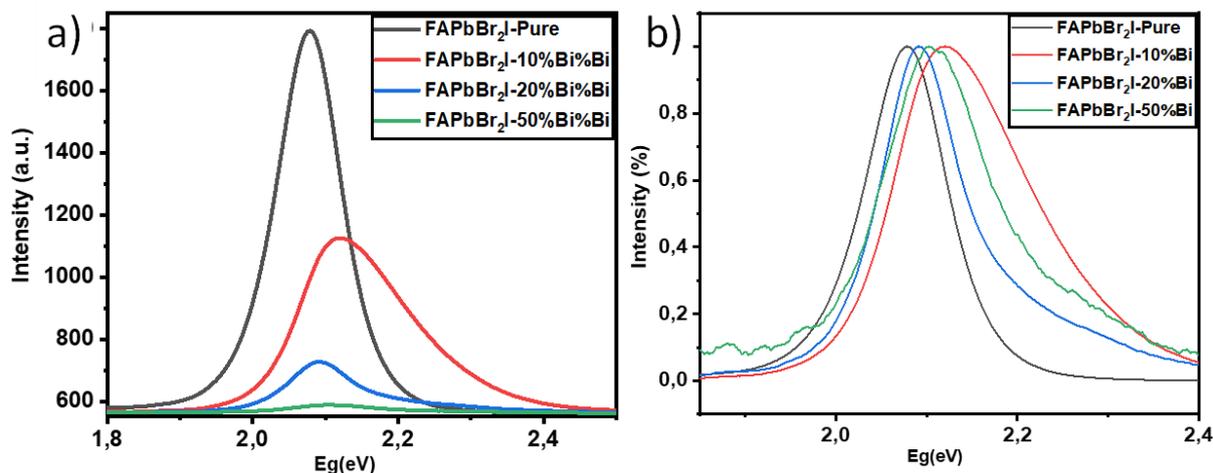
Nous avons analysé l'absorption de la lumière UV-visible de tous les échantillons dont les longueurs d'onde sont comprises entre 300 nm et 900 nm. La

Figure 4.4 montre que l'absorbance des échantillons varie très peu entre les longueurs d'onde de 400 et 500 nm. Au-dessus de 500 nm, l'échantillon à 20 % de Bi culmine à 1,2 à 620 nm et diminue progressivement jusqu'à 0,7 à 850 nm. S'il est important d'étudier l'absorption des couches minces, il est encore plus nécessaire d'étudier leur capacité à générer des excitons (paires électron-trou). Les bandes interdites sont tracées à l'aide de la méthode Tauc. Les bandes interdites varient entre 1,44 eV et 2,3 eV. La plus petite bande interdite est celle du film mince à 20 % de Bi tandis que la plus grande bande interdite est celle des films minces à 90 % et 100 % de Bi. Cela nous permet de dire que le film mince à 20% Bi est celui qui crée le plus facilement des paires électron-trou et que les films minces à 90% et 100% Bi créent des excitons un peu plus difficilement par rapport aux autres couches. Les échantillons purs, FAPbBr<sub>2</sub>I-pur et FA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>I<sub>3</sub>-pur, présentent des bandes interdites de 2,08 et 2,3 eV respectivement. On observe une réduction de la valeur de la bande interdite, qui diminue plus ou moins linéairement avec l'augmentation de la concentration en bismuth jusqu'à 20 % (1,45 eV). Au-dessus de 20 % de Bi, la bande interdite augmente et se stabilise à 2,3 eV à partir de 80 % de bismuth.



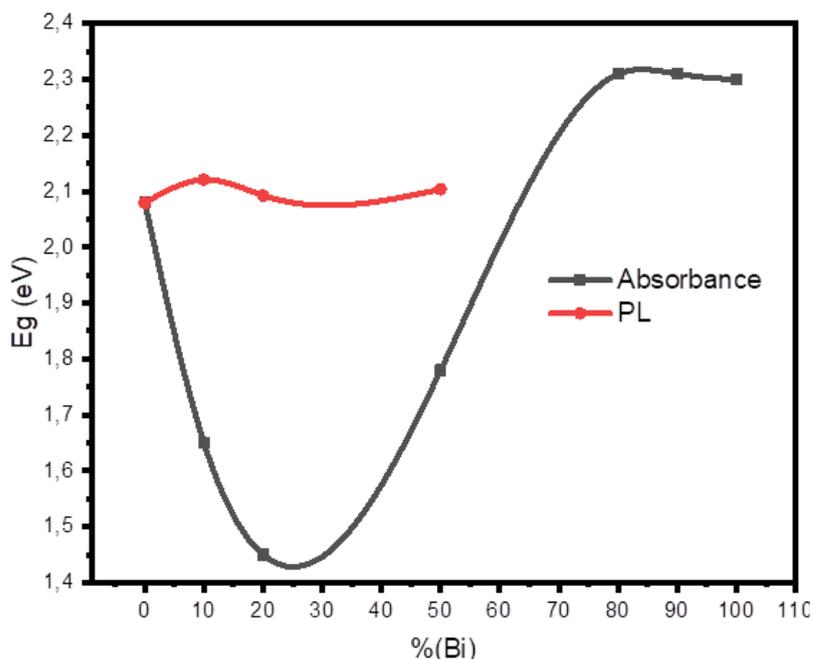
**Figure 4.4 :** (a) Spectre d'absorption des couches minces de  $FA_3Pb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$  où  $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 \text{ et } 1\}$ . (b) Estimation des band gap des couche minces de  $FA_3Pb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$ .

Mais après avoir mesuré la photoluminescence de nos échantillons (Figure 4.5), nous avons constaté que la longueur d'onde des photons émis ne correspond pas aux énergies estimées à partir de la mesure d'absorbance.



**Figure 4.5 :** (a) Photoluminescence (PL) des couches minces de  $FA_3Pb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$  où  $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 \text{ and } 1\}$ . (b) Photoluminescence normalisée.

Les mesures *PL* des échantillons contenant 0, 10, 20 et 50 % de *Bi* montrent une très légère fluctuation de la bande interdite. Un petit décalage vers le rouge est observé pour l'échantillon à 10% de *Bi*.



**Figure 4.6 :** Valeurs de band gap des couches de  $FA_3Pb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$  en fonction de la quantité de Bismuth estimé par mesure d'absorption (trait noir) et par mesure de photoluminescence (trait rouge)

Le *Tableau 4.2* et la figure 4.6 montrent les valeurs de bande interdite mesurées à partir des mesures d'absorption et de photoluminescence. Ce phénomène a également été observé par les auteurs dans [6-14].

**Tableau 4.2** : Propriétés optiques des couches minces de FA<sub>3</sub>Pb<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>x</sub>Br<sub>6</sub>I<sub>3</sub> où  $x = \{0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9 \text{ et } 1\}$

Echantillons	Optical Band Gap by Absorption		Emission PL Peak		Anti-Stokes Shift
	$\lambda$ (nm)	Eg(eV)	$\lambda$ (nm)	Eg(eV)	(meV)
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-Pure</i>	596	2.08	539	2.30	<b>219.06</b>
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-10%Bi</i>	752	1.65	530	2.34	<b>690.95</b>
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-20%Bi</i>	855	1.45	536	2.31	<b>862.48</b>
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-50%Bi</i>	697	1.78	534	2.32	<b>543.79</b>
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-80%Bi</i>	537	2.31	-	-	-
<i>FAPbBr<sub>2</sub>I-90%Bi</i>	537	2.31	-	-	-
<i>FA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>I<sub>3</sub>-Pure</i>	539	2.3	-	-	-

Cela pourrait être dû à une bande interdite indirecte [15,16]. Dans les matériaux à bande interdite indirecte, la création ou l'annihilation d'un trou électronique ne peut pas être obtenue directement par absorption ou émission de photons. Au lieu de cela, les électrons et les trous doivent être créés ou annihilés par une série de transitions de phonons. Ces transitions de phonons impliquent l'absorption ou l'émission de photons de longueur d'onde plus courte que la bande interdite, ce qui peut conduire à un décalage entre la longueur d'onde des photons émis et la bande interdite. De plus, les photons émis ont plus d'énergie que les photons absorbés, ce décalage anti-Stokes est l'énergie supplémentaire qui peut provenir de la dissipation des phonons thermiques dans le réseau cristallin, refroidissant ainsi le cristal.

Pour Mojtaba et ses collaborateurs [19], l'instabilité de  $E_g$  est causée par les recombinaison non radiative, les pertes non radiatives peuvent se produire lorsqu'une

molécule excitée, après absorption d'un photon, perd son excitation sans émettre de lumière. Cela peut se produire par des processus tels que la relaxation vibrationnelle ou la conversion interne, où l'énergie est convertie en vibration de la molécule plutôt qu'en émission de photon (chaleur). Les auteurs montrent que les recombinaisons non radiatives limitent les performances de la couche pérovskite et que ce phénomène peut être limité en recouvrant les surfaces et les joints de grains avec des couches d'halogénure de potassium.

Lozhkina et ces collaborateurs discutent de cette différence dans [17]. Ils discutent du concept d'ingénierie de bande interdite pour le dopage hétérovalent de Bi<sup>3+</sup> dans les pérovskites aux halogénures *CsPbBr<sub>3</sub>*. Les auteurs ont utilisé des simulations de dynamique moléculaire pour étudier les effets du dopage sur les propriétés électroniques et structurales du *CsPbBr<sub>3</sub>*. Ils ont conclu que le dopage hétérovalent de Bi<sup>3+</sup> ne modifie pas la bande interdite de *CsPbBr<sub>3</sub>*. La méthode Tauc utilisée pour déterminer la bande interdite des échantillons serait basée sur des hypothèses arbitraires, ce qui rend la méthode invalide pour l'étude des pérovskites dopées au bismuth.

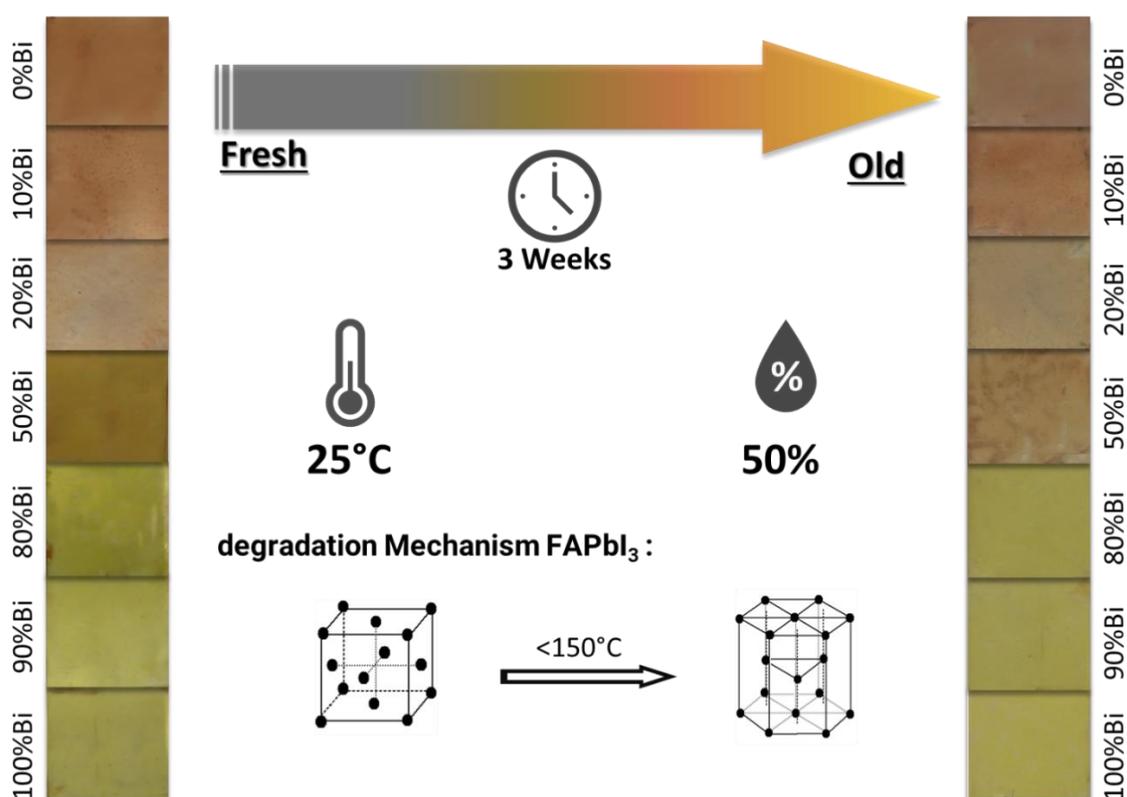
Cette différence peut également être causée par la présence d'états de piège profond induits par le dopant Bi, Bi<sup>3+</sup> agissant comme un piège à électrons. C'est la conclusion des auteurs dans [18], Une étude sur le piégeage et la conduction des porteurs de charge dans des films de pérovskite *MAPbBr<sub>3</sub>* chimiquement dopés avec du bismuth. L'ajout de bismuth n'a aucun effet sur la bande interdite ou l'énergie de liaison des excitons de la pérovskite *MAPbBr<sub>3</sub>*. Cependant, Bi agit comme un donneur et rapproche le niveau de Fermi de la BC. Ce changement favorise la formation d'interstitiels halogènes, qui sont les véritables centres de recombinaison. Ceci peut être perçu par la mesure d'absorption comme une modification de la bande interdite.

Au-delà de 20 % de bismuth, la bande interdite augmente très rapidement de 1,78 eV à 50 % Bi à 2,3 eV à 90 % Bi. Une surabondance de bismuth pourrait conduire à la formation de défauts plus importants, augmentant ainsi la bande interdite. A des

concentrations trop élevées en bismuth (>20%), il est possible que le dopant ne diffuse plus dans le matériau. Des agrégats de bismuth se forment, créant des variations locales dans la composition et la structure du matériau. Les atomes de bismuth interagissent entre eux, formant des complexes ou des structures spécifiques au bismuth. Au-delà de 20% de Bismuth, les propriétés optiques de la couche tendent davantage vers les caractéristiques optiques d'une couche de bismuth pur.

### 4.3.3. Etude de dégradation

L'instabilité de la pérovskite en contact avec les conditions ambiantes constitue un obstacle majeur à la commercialisation et même à l'industrialisation des cellules solaires utilisant cette substance en tant que couche absorbante. Cette instabilité est mise en évidence par l'analyse photographique des couches de FAPbX<sub>3</sub> exposées à un environnement sombre à 50% d'humidité pendant trois semaines (Figure 4.7).



**Figure 4.7 :** Mécanisme de dégradation et photographies des couches fraîches et âgées après trois (3) semaines de conservation à l'ombre et à 50% d'humidité

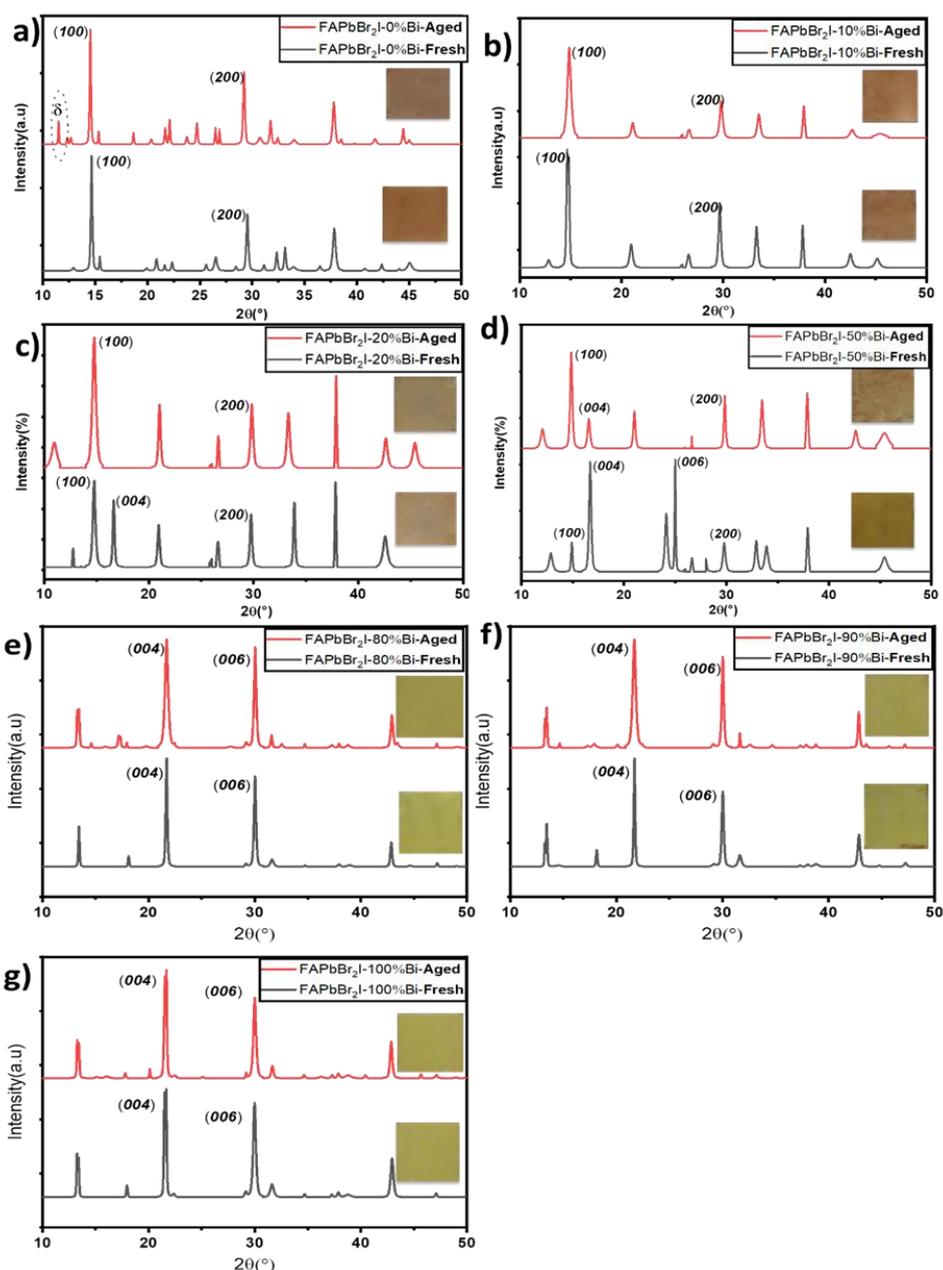
Les résultats montrent que les couches de  $FAPbBr_2I$  non dopées et dopées ne subissent pas de modification de couleur significative. Toutefois, la couche dopée à 20% de Bismuth présente une altération de sa teinte initiale, passant d'un jaune lié à la présence de Bismuth à une teinte rougeâtre similaire à celle des couches contenant moins de 10% de Bismuth.

Les mesures *DRX* effectuées sur des échantillons de pérovskite exposés aux conditions ambiantes pendant 3 semaines ont montré des résultats détaillés qui variaient selon les échantillons analysés, *Figure 4.8*. Pour l'échantillon non dopé, les pics liés aux plans cristallographiques (100) et (200) de la phase cubique resté présent et intense, mais l'apparition de nouveaux pics de faible intensité liés à un

Une phase hexagonale a été observée, indiquant un léger changement dans la structure cristalline au fil du temps. Pour l'échantillon contenant 10% de bismuth, les pics (100) et (200) de la phase cubique sont restés présents et intenses et il n'y a pas eu d'apparition de nouvelles phases, mais une diminution de l'intensité des pics de diffraction a été observée. Pour le troisième échantillon, une stabilisation de la structure cristalline a été observée favorisant la phase cubique, avec une augmentation de l'intensité des pics correspondant aux plans (100) et (200) et une diminution des pics liés à la phase hexagonale, ce qui peut s'expliquer par le phénomène de diffusion du bismuth dans la couche de pérovskite. La couche dopée à 50% Bi présente le même phénomène qu'à 20% Bi. On observe une augmentation des pics caractéristiques aux plans (100) et (200) et une diminution des pics caractéristiques aux plans (004) et (006).  $FAPbBr_2I$ , même sans dopant, présente une meilleure stabilité que  $FAPbI_3$  qui se dégrade très rapidement à basse température. De plus, les diffractogrammes montrent que le bismuth diffuse très lentement dans la couche de pérovskite. Cette diffusion se poursuit même après 3 semaines d'exposition à l'air libre pour les échantillons dopés à 20 et 50%.

Cette diffusion continue du bismuth dans le matériau pérovskite  $FAPbBr_2I$  sur une période de trois semaines peut être due au phénomène de diffusion des ions  $Bi^{3+}$  photoinduits [20], ces ions se déplaçant dans le matériau en raison de gradients de

potentiel, de forces électriques ou d'autres interactions pourrait influencer de manière significative la stabilité cristalline du matériau. Dans cette hypothèse, la migration persistante des ions de bismuth à travers le réseau cristallin pourrait jouer un rôle déterminant dans le maintien de la phase cubique du matériau, tout en empêchant l'apparition indésirable de la phase hexagonale.

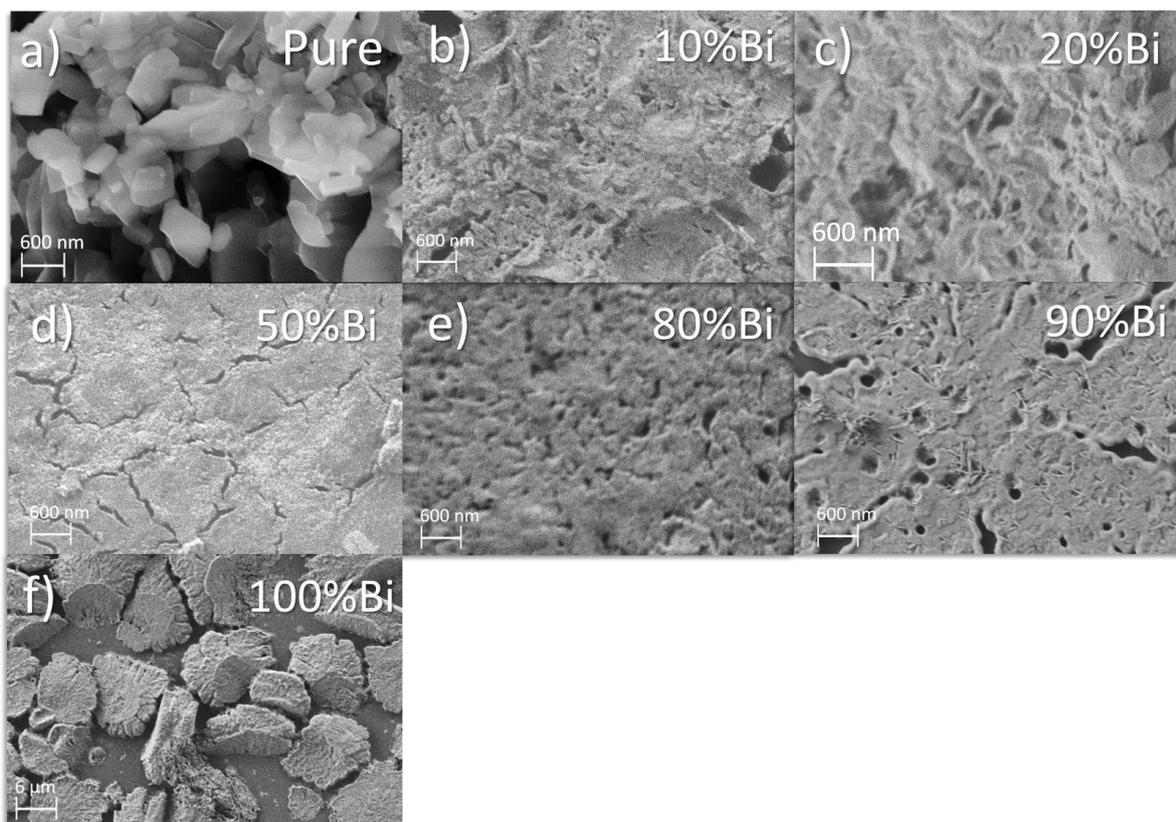


**Figure 4.8 :** Comparaison des diffractogrammes des couches minces  $\text{FA}_3\text{Pb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{Br}_6\text{I}_3$  fraîches et vieilles de 3 semaines.

L'analyse de la morphologie de la surface est importante dans la mesure où elle nous renseigne plus ou moins sur la réflectivité des films minces. Plus la surface

des couches est rugueuse, meilleure est la couche, c'est-à-dire que les surfaces plus rugueuses réfléchissent moins la lumière et permettent de piéger la lumière, ce qui est l'effet recherché.

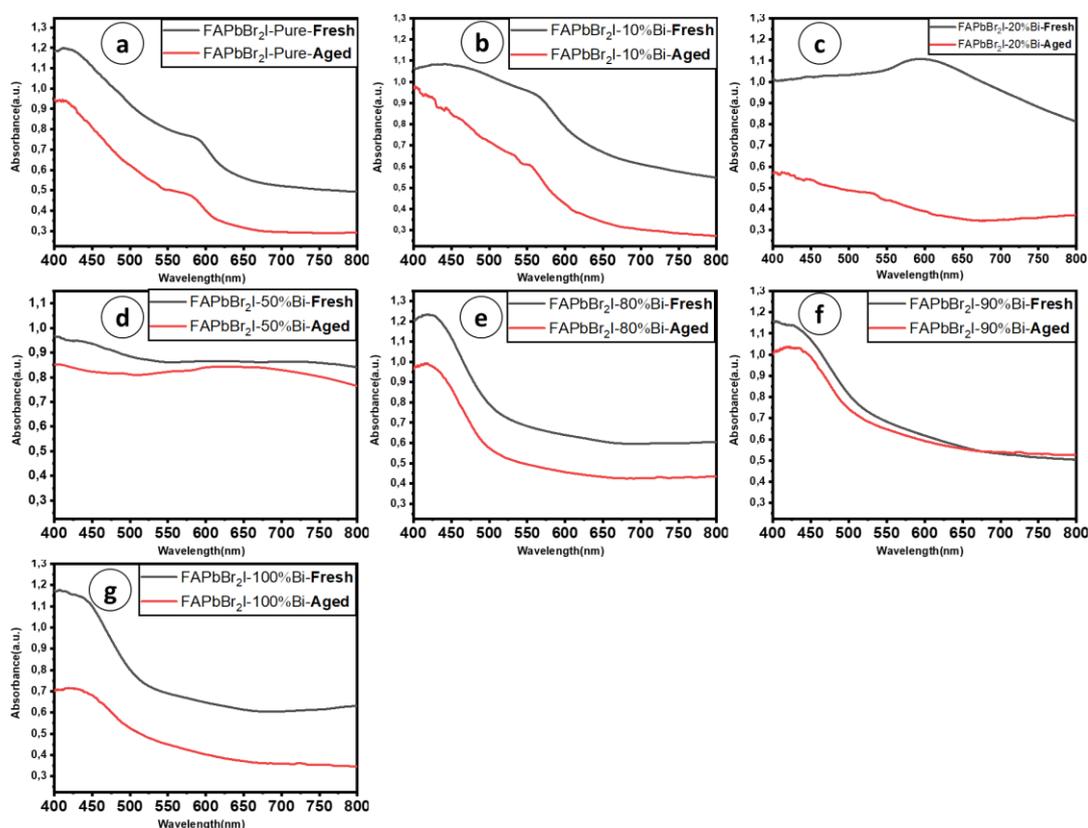
La morphologie de surface des pérovskites  $FAPbBr_2I$  a été étudiée par MEB (*Figure 4.9*).



**Figure 4.9 :** Images MEB des surfaces dégradés des différentes couches de pérovskites après trois semaines de conservation dans un environnement sombre avec 50% d'humidité.

Comme pour l'analyse *DRX*, prédit précédemment avec l'équation de Debye-Scherrer, la présence de nanoparticules synthétisées est confirmée par les images. La morphologie varie énormément en fonction de la quantité de bismuth (*Tableau 4.1*, *Figure 4.3*). Les échantillons purs ( $FAPbBr_2I$ -pure et  $FA_3Bi_2Br_6I_3$ ) présentent des surfaces relativement rugueuses, 100 % Bismuth avec les plus gros cristaux. Tous les autres échantillons obtenus par mélange de plomb et de bismuth ont des surfaces assez lisses à l'exception de l'échantillon à 20% de bismuth qui reste très légèrement rugueux.

Les différentes comparaisons des coefficients d'absorption des échantillons frais et vieillis sont présentées sur la *Figure 4.10*. Tous les échantillons montrent, sauf l'échantillon à 20% de bismuth, une diminution de l'absorption avec une différence qui diminue avec l'augmentation de la proportion de bismuth. L'échantillon contenant 20 % de bismuth est le seul à présenter une diminution significative de l'absorption. En effet, après 3 semaines d'exposition, les échantillons présentaient une couleur moins foncée qu'au départ. Cette évolution est plus marquée pour l'échantillon à 20% de bismuth.



**Figure 4.10 :** Comparaison de l'absorption des différentes couches minces de  $FA_3Pb_{(1-x)}Bi_xBr_6I_3$  avant et après leur vieillissement

#### 4.4. Conclusion

La technique du spin-coating a été utilisée pour synthétiser des couches minces de pérovskite  $FAPbBr_2I$  dopé au Bismuth. L'effet du Bismuth sur la structure cristalline et les caractéristiques optiques des couches ont été étudiés par analyse *DRX*, *MEB*, mesure d'absorption et de photoluminescence. Cette analyse a montré que l'ajout de Bismuth provoque une diminution de la taille des particules due à une

diffusion très lente du bismuth et diminue efficacement le band gap. L'analyse des données de mesure d'absorption UV-visible par la méthode Tauc, montre effectivement que le band gap de  $FAPbBr_2I$  diminue de façon importante avec l'augmentation de la concentration de bismuth, avec une réduction de  $0.63\text{ eV}$  entre la concentration de 0 et 20% de Bismuth. Mais les photons émis, mesuré par photoluminescence, ont plus d'énergie que les photons absorbés, ce décalage anti-Stokes ; est l'énergie supplémentaire qui provient peut-être de la dissipation des phonons thermiques dans le réseau cristallin, qui pourrait refroidir le cristal dans le processus.

**Références :**

- 1- Kundu, S., Zhang, D., Askar, A. M., Moloney, E. G., Adachi, M. M., Nadeem, A., ... & Saidaminov, M. I. (2022). Bismuth Stabilizes the  $\alpha$ -Phase of Formamidinium Lead Iodide Perovskite Single Crystals. *ACS Materials Letters*, 4(4), 707-712.
- 2- Li, J. L., Yang, J., Wu, T., & Wei, S. H. (2019). Formation of DY center as n-type limiting defects in octahedral semiconductors: the case of Bi-doped hybrid halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(14), 4230-4234.
- 3- Mosconi, E., Merabet, B., Meggiolaro, D., Zaoui, A., & De Angelis, F. (2018). Firstprinciples modeling of bismuth doping in the MAPbI<sub>3</sub> perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(25), 14107-14112
- 4- Vaynzof, Y. (2020). The future of perovskite photovoltaics—thermal evaporation or solution processing?. *Advanced Energy Materials*, 10(48), 2003073
- 5- Milić, J. V., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2021). Layered hybrid formamidinium lead iodide perovskites: challenges and opportunities. *Accounts of Chemical Research*, 54(12), 2729-2740
- 6- Mosconi, E., Merabet, B., Meggiolaro, D., Zaoui, A., & De Angelis, F. (2018). First-principles modeling of bismuth doping in the MAPbI<sub>3</sub> perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(25), 14107-14112.
- 7- Yamada, Y., Hoyano, M., Akashi, R., Oto, K., & Kanemitsu, Y. (2017). Impact of chemical doping on optical responses in bismuth-doped CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> single crystals: carrier lifetime and photon recycling. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(23), 5798-5803.
- 8- Ulatowski, A. M., Wright, A. D., Wenger, B., Buizza, L. R., Motti, S. G., Eggemann, H. J., ... & Herz, L. M. (2020). Charge-carrier trapping dynamics in bismuth-doped thin films of MAPbBr<sub>3</sub> perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(9), 3681-3688.
- 9- Meng, R., Wu, G., Zhou, J., Zhou, H., Fang, H., Loi, M. A., & Zhang, Y. (2019). Understanding the Impact of Bismuth Heterovalent Doping on the Structural and Photophysical Properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Crystals with Near-IR Photoluminescence. *Chemistry—A European Journal*, 25(21), 5480-5488.
- 10- Hu, Y., Qiu, T., Bai, F., Miao, X., & Zhang, S. (2017). Enhancing moisture-tolerance and photovoltaic performances of FAPbI<sub>3</sub> by bismuth incorporation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(48), 25258-25265.

- 
- 11- Hu, Y., Qiu, T., Bai, F., Miao, X., & Zhang, S. (2017). Enhancing moisture-tolerance and photovoltaic performances of FAPbI<sub>3</sub> by bismuth incorporation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(48), 25258-25265.
- 12- Li, J. L., Yang, J., Wu, T., & Wei, S. H. (2019). Formation of DY center as n-type limiting defects in octahedral semiconductors: the case of Bi-doped hybrid halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(14), 4230-4234.
- 13- Zhang, X., Shen, J. X., Turiansky, M. E., & Van de Walle, C. G. (2020). Hidden role of Bi incorporation in nonradiative recombination in methylammonium lead iodide. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(26), 12964-12967.
- 14- Kundu, S., Zhang, D., Askar, A. M., Moloney, E. G., Adachi, M. M., Nadeem, A., ... & Saidaminov, M. I. (2022). Bismuth Stabilizes the  $\alpha$ -Phase of Formamidinium Lead Iodide Perovskite Single Crystals. *ACS Materials Letters*, 4(4), 707-712.
- 15- Cai, M. Q., Yin, Z., Zhang, M. S., & Li, Y. Z. (2004). Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite bismuth titanate by ab initio calculation within density functional theory. *Chemical physics letters*, 399(1-3), 89-93.
- 16- Zhang, L., Wang, K., & Zou, B. (2019). Bismuth Halide Perovskite-Like Materials: Current Opportunities and Challenges. *ChemSusChem*, 12(8), 1612-1630
- 17- Lozhkina, O. A., Murashkina, A. A., Shilovskikh, V. V., Kapitonov, Y. V., Ryabchuk, V. K., Emeline, A. V., & Miyasaka, T. (2018). Invalidity of band-gap engineering concept for Bi<sup>3+</sup> heterovalent doping in CsPbBr<sub>3</sub> halide perovskite. *The journal of physical chemistry letters*, 9(18), 5408-5411.
- 18- Kundu, S., Zhang, D., Askar, A. M., Moloney, E. G., Adachi, M. M., Nadeem, A., ... & Saidaminov, M. I. (2022). Bismuth Stabilizes the  $\alpha$ -Phase of Formamidinium Lead Iodide Perovskite Single Crystals. *ACS Materials Letters*, 4(4), 707-712.
- 19- Cacovich, S., Cinà, L., Matteocci, F., Divitini, G., Midgley, P. A., Di Carlo, A., & Ducati, C. (2017). Gold and iodine diffusion in large area perovskite solar cells under illumination. *Nanoscale*, 9(14), 4700-4
- 20- Abdi-Jalebi, M., Andaji-Garmaroudi, Z., Cacovich, S., Stavrakas, C., Philippe, B., Richter, J. M., ... & Stranks, S. D. (2018). Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation. *Nature*, 555(7697), 497-501.
-

## Conclusion générale et perspectives

L'Energie photovoltaïque est le meilleur moyen de lutter efficacement contre le réchauffement climatique. La technologie de cellule en *c-Si* est une technologie mature et fiable, mais la purification du silicium reste beaucoup trop énergivore et donc coûteuse. Les pérovskite Halogénés tel que le  $FAPbI_3$  qui peuvent être synthétisé par des méthodes de dissolutions à température ambiante à faible coût, grâce à leurs propriétés optiques et électroniques peuvent être de bonnes alternatives au *c-Si*. Le problème majeur qui empêche la fabrication de cellule avec ces matériaux comme couche absorbante est leur instabilité en contact avec l'aire ambiante. Notre objectif était de stabiliser la couche mince de  $FAPbI_3$ , en apportant des modifications au matériau lui-même, le rendant moins sensible à l'humidité et au vieillissement. Pour cela nous avons procédé à la substitution élémentaire de ses éléments.

Nous avons utilisé la technique du spin-coaching pour synthétiser des couche minces de pérovskite  $FAPbX_3$  à température ambiante. L'effet de la nature de l'halogène  $X = \{I_3, Br_3, I_2Br, Br_2I, Cl_2Br\}$  sur la stabilité et les caractères optique des couches ont été étudié par analyse *DRX*, *MEB*, mesure d'absorption et de photoluminescence. Les pérovskites mixtes avec l'iode(*I*) et le brome (*Br*) ( $FAPbI_2Br$  et  $FAPbBr_2I$ ) présentent un bon compromis entre stabilité et bande gap. Car, à l'opposé de  $FAPbI_3$  qui présente de bonnes caractéristiques optiques mais absorbe mal la lumière après trois semaines sous condition ambiante, ces pérovskites mixtes absorbent bien dans le visible même après vieillissement et les images *MEB* montrent que leur structure a une stabilité proche de celui de  $FAPbBr_3$ . De plus les mesure de photoluminescence montrent que le  $FAPbBr_2I$  est environ trois fois plus photoluminescent que le  $FAPbI_3$ , ce qui pourrait signifier que celui-ci convertie beaucoup plus les photons absorbés en paire d'électron-trou. Par conséquent, nous pouvons affirmer que  $FAPbBr_2I$  est le meilleur film pour une applications photovoltaïques. Mais le  $FAPbBr_2I$  à un band gap trop large d'environ  $1.7\text{ eV}$  loin de la valeur idéal pour les applications photovoltaïques de  $1.38\text{ eV}$ . Nous avons donc

dopé le  $FAPbBr_2I$  avec du bismuth et observé l'effet sur les propriétés optoélectroniques et structurales de la pérovskite à l'halogénure mixte  $FAPbBr_2I$ . Pour atteindre cet objectif, nous avons synthétisé des couches minces de pérovskite en variant les pourcentages de bismuth de 0 à 100%. La technique du spin-coating a aussi été utilisée pour synthétiser les couches minces de pérovskite  $FAPbBr_2I$  dopé au Bismuth. L'effet du Bismuth sur la structure cristalline et les caractéristiques optiques des couches ont été étudiés. Ces analyses ont montré que l'ajout de Bismuth provoque une diminution de la taille des particules dû à une diffusion très lente du bismuth et diminue efficacement le band gap. L'analyse des données de mesure d'absorption UV-visible par la méthode Tauc, montre effectivement que le band gap de  $FAPbBr_2I$  diminue de façon importante avec l'augmentation de la concentration de bismuth, avec une réduction de  $0.63\text{ eV}$  entre la concentration de 0 et 20% de Bismuth. Mais les photons émis, mesuré par photoluminescence, ont plus d'énergie que les photons absorbés. Plusieurs auteurs discutent de ce phénomène. Ce décalage anti-Stokes ; est l'énergie supplémentaire qui provient peut-être de la dissipation des phonons thermiques dans le réseau cristallin, qui pourrait refroidir le cristal dans le processus ou est peut-être lié à l'incertitude sur la valeur des band gap estimé par la méthode de Tauc.

De ces bilans, plusieurs perspectives apparaissent : (1) l'étude de l'influence des solvant sur la taille des grains dans la couche mince pérovskite  $FAPbBr_2I$  dopé au Bismuth. (2) sélectionner les matériaux de contact les plus adaptés par simulation numérique et les tester dans des dispositifs optoélectroniques. (3) Concevoir et caractériser des cellules à base des matériaux étudiés.

---

## Publications dans des revues :

- Touré, A., Bouich, A., Soucasse, B. M., & Soro, D. (2023). Investigation of the optoelectronics properties and stability of formamidinium lead mixed halides perovskite. *Optical Materials*, 135, 113334. doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113334
- Touré, A., Bouich, A., Doumbia, Y., Soucasse, B. M., & Soro, D. (2023). Investigation of the optoelectronic and structural properties of FA (1-x) BixPbBr6I3 of perovskite mixed halide films. *Optik*, 288, 171160. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2023.171160
- N'guessan, A. I., Bouich, A., Touré, A., Soucasse, B. M., & Soro, D. (2023). Influence of Sulfur Content in Zn (O, S) Buffer Layer onto Copper Indium Gallium Sulfur-Based Solar Cells Through Surface Engineering at ZnO1-x S x/CIGS Interface. *JOM*, 1-9. https://doi.org/10.1007/s11837-023-06018-8
- Soro, D., Sylla, A., Toure, A., Bouich, A., Toure, S., & Mari, B. (2022). Simulation of a CIGS Solar Cell with CIGSe2/MoSe2/Mo Rear Contact Using AFORS-HET Digital Simulation Software. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, 12(2), 13-23. https://doi.org/10.4236/mnsms.2022.122002

## Présentation orale :

- Touré Abdoulaye, Amal Bouich, Bernabé Mari Soucasse, Donafologo Soro (2023) Etude des halogénures mixtes des films de plomb de formamidinium pour des cellules solaire pérovskites stables et efficaces. In the : International Conference on Innovation in modern Applied Science, Environnement, Energy and Earth Studies (EST). Faculty of Science, Ibn Tofail, Morocco of Kenitra
  - Touré Abdoulaye, Amal Bouich, Bernabé Mari Soucasse, Donafologo Soro (2023) Propriétés optoélectroniques et stabilité des pérovskite au halogénures mixtes plombâtes de formamidinium pour les applications photovoltaïques. In the : International Conference on Innovation Applied Sciences and Social choice ( FSJESTé) “Sciences and Innovation Festival of Tetouan, Faculty of Economic, Legal and Social Sciences of Tetouan Abdelmalek Essaadi University, Tetouan, Morocco
  - Abdoulaye Touré, Amal Bouich, Bernabe Mari Soucasse, Donafologo Soro (2022). Formamidinium lead thin films: insight about optical and electronic properties. Conférence Internationale d'Innovation en Sciences de données et Techniques. Held at the morocco kenitra - ibn tofail university
-