

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Nº D'ordre : 15027

**Elaboration et caractérisation des couches minces
pérovskites hybrides organiques-inorganiques
pour les cellules solaires photovoltaïques**

Auteur

DOUMBIA Youssouf

Une thèse présentée pour l'obtention du diplôme de docteur en Physique

Supervisé par : Prof Dr. Bernabé Marí Soucase

Dr SORO Donafologo

Departamento de Física Aplicada-IDF

Universitat Politècnica de València (Espagne)

18 Janvier 2024

Table des matières

Table des matières	2
Abreviations et sigles	7
Liste des figures	9
Liste des tableaux	12
Remerciements	13
Résumé de la thèse	15
Abstrat	16
Resumen (Castellano)	17
Resum (Valencià)	18
INTRODUCTION GENERALE	19
CHAPITRE I : GENERALITE SUR L'ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE	23
I.1. Introduction	24
I.2. Soleil, un réservoir d'énergie	24
I.2.1. Transfert radiatif et bilan énergétique	24
I.2.2. Répartition moyenne annuelle de l'énergie solaire	25
I.3. Cellules solaires photovoltaïques	29
I.3.1. Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque	29
I.3.2. Circuit équivalent	30
I.3.3. Paramètres des cellules photovoltaïques	31
I.3.3.1. Courant de court-circuit	32
I.3.3.2. Tension à circuit ouvert	32
I.3.3.3. Facteur de forme	32
I.3.3.4. Rendement de conversion (η)	32
I.4. Technologies des cellules solaires photovoltaïques	33
I.4.1. Cellules solaires de première génération	33
I.4.2. Cellules solaires de deuxième génération	34
I.4.3. Cellules solaires de troisième génération	35
I.5. Stabilité des cellules solaires de type pérovskites : un défi à relever	35
I.6. Conclusion	36

Références chapitre I	37
CHAPITRE II : COUCHES MINCES A PEROVSKITES ET LEURS TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
STANDARDS DE DEPOTS ET DE CARACTERISATIONS	42
II.1. Introduction	43
II.2. Couches minces à pérovskites	43
II.2.1. Pérovskites de types ABX ₃	43
II.2.2. Structures cristallines.....	43
II.2.3. Stabilité de la structure	45
II.2.4. Propriétés optiques	46
II.2.5. Propriétés électriques.....	47
II.3. Applications	48
II.4. Techniques expérimentales standards de dépôts	49
II.4.1. Procédés de dépôt physique	50
II.4.1.1. Evaporation sous vide	50
II.4.1.2. Ablation laser	51
II.4.1.3. Pulvérisation cathodique.....	51
II.4.2. Méthodes de dépôt chimique	51
II.4.2.1. Méthodes Sol-gel	52
II.4.2.1.1. Spin-Coating.....	52
II.4.2.1.2. Dip-Coating	53
II.4.2.2. Spray pyrolyse.....	55
II.5. Techniques de caractérisations des couches minces	55
II.5.1. Diffraction des rayons-X.....	55
II.5.1.1. Appareillage et fonctionnement.....	57
II.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	58
II.5.2.1. Diffusion des électrons.....	58
II.5.2.1.3. Détecteur Everhart-Thornley	59
II.5.2.2. Principes de fonctionnement	59
II.5.3. Spectroscopie de rayons-X à Dispersion d’Energie (EDS)	60
II.5.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)	62
II.5.5. Absorption UV-visible	62

II.5.6. Photoluminescence (PL).....	64
II.5.7. Microscopie Electronique à Transmission (TEM)	64
II.5.8. Spectroscopie Ramann	65
II.6. Conclusion.....	66
Références chapitre II	67
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE DEPOT ET DE CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES PEROVSKITES ELABOREES	76
III.1. Introduction.....	77
III.2. Matériels utilisés pour l'élaboration des couches minces	77
III.2.1. Présentation des appareils de dépôt	77
III.2.2. Principe de fonctionnement des appareils d'élaboration des couches minces à pérovskites.....	78
III.2.2.1. Spin-coater.....	78
III.2.2.2. Plaque chauffante	78
III.3. Procédures expérimentales	78
III.3.1. Choix et traitement des substrats	79
III.3.1.1. Choix des substrats	79
III.3.1.2. Traitement des substrats.....	79
III.3.2. Préparation des poudres pérovskites	81
III.3.2.1. Préparation des poudres MAPbBr ₃ , MAPbI ₃ et MAPbCl ₃	81
III.3.2.2. Rendements des poudres de pérovskites préparées.....	82
III.3.3. Préparation des solutions pour les différents dépôts	82
III.3.3.1. Solutions pérovskites à partir des poudres MAPbBr ₃ , MAPbI ₃ et MAPbCl ₃ préparées	83
III.3.3.2. Solution pérovskites de MAPbX ₃ et des halogénures mixtes	84
III.3.3.3. Solution pérovskites de MA _{1-x} FA _x PbBr ₃	85
III.3.3.4. Solution pérovskites de FA _{1-x} MA _x PbBr ₃	86
III.3.3.5. Solution de CsPbX ₃	87
III.3.3.6. Solution de CsPb _{1-x} Sn _x I _{1.5} Br _{1.5}	89
III.3.3.7. Procédure de dépôt des couches minces.....	89
III.4. Techniques de caractérisation des couches minces élaborées.....	90

III.4.1. Composition structurale	90
III.4.1.1. Diffraction des rayons X (XRD)	90
III.4.1.1.4. Principe de fonctionnement	91
III.4.1.1.5. Exploitation des spectres XRD	92
III.4.1.1.6. Détermination de la taille des grains	92
III.4.1.1.7. Détermination des distances interréticulaires et paramètres de maille	92
III.4.2. Caractérisation optique ou propriétés optiques	93
III.4.2.1. Détermination du coefficient d'absorption	94
III.4.2.2. Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g	94
III.4.3. Topographie de surface et composition stœchiométrique	95
III.4.3.1. Morphologies de surface des films	95
III.4.4. Rugosité des films	96
III.5. Conclusion	97
Références chapitre III	98
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	101
IV.1. Introduction	102
IV.2. Résultats	102
IV.2.1. Résultats de l'élaboration des poudres	102
IV.2.2. Couches minces MAPbBr_3 , MAPbI_3 et MAPbCl_3 obtenues à partir des poudres	102
IV.2.2.1. Analyse des propriétés structurales	102
IV.2.2.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches	104
IV.2.2.3. Analyse des propriétés optiques des couches	104
IV.2.3. Couches minces MAPbBr_3 , MAPbI_3 et MAPbCl_3 et halogénures mixtes	105
IV.2.3.1. Analyse des propriétés structurales	105
IV.2.3.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches	107
IV.2.3.3. Analyse des propriétés optiques des couches par absorption UV-visible	108
IV.2.3.4. Etude de dégradation	109
IV.2.4. Couches minces CsPbX_3 et halogénures mixtes	112
IV.2.4.1. Analyse des propriétés structurales des couches	112
IV.2.4.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches	114
IV.2.4.3. Analyse des propriétés optiques des couches	115
IV.2.4.4. Analyse de la rugosité des couches	116
IV.2.4.5. Etude de dégradation	117

IV.2.5. Couches minces $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$	120
IV.2.5.1. Analyse des propriétés structurales des couches.....	120
IV.2.5.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches	121
IV.2.5.3. Analyse des propriétés optiques des couches.....	122
IV.2.5.4. Etude de dégradation	124
IV.2.6. Couches minces $FA_{1-x}MA_xPbBr_3$	126
IV.2.6.1. Analyse des propriétés structurales des couches.....	126
IV.2.6.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches	127
IV.2.6.3. Analyse des propriétés optiques des couches.....	128
IV.2.6.4. Etude de dégradation	129
IV.2.7. Couches minces $CsPb_{1-x}Sn_xI_{1.5}Br_{1.5}$	131
IV.2.7.1. Analyse des propriétés structurales des couches.....	131
IV.2.7.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches	132
IV.2.7.3. Analyse des propriétés optiques des couches.....	133
IV.2.7.4. Etude de dégradation	134
IV.3. Conclusion	135
Références chapitre IV	137
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	146
Publications dans les revues.....	149
Présentations orales	151

Abreviations et sigles

PV :	Photovoltaïque
CM :	Couche mince
FA :	Formamidinium
MA :	Méthylamonium
Cs :	Césium
Br :	Brome
Cl :	Chlore
I :	Iode
Pb :	Plomb
SC :	Semi-conducteur
Si :	Silicium
Cd :	Cadmium
Te :	Télure
Sn :	Etain
In :	Indium
MA1,5 :	Masse d'air 1,5
MEB :	Microscopie électronique à balayage
TEM :	Microscopie électronique à transmission
AFM :	Microscopie à force atomique
XRD :	Diffraction des rayons-X
Abs :	Absorption
CIGS :	Sulfure de cuivre d'indium et de galium
CDS :	Sulfure de cuivre et de cadmium
Cu :	Cuivre
UV-vis :	Ultraviolet-visible
°C :	Degré Celsius
°K :	Degré kelvin
S :	Soufre

Ga :	Galium
Se :	Sélénium
Eg :	Energie de la bande interdite (ou band gap)
CVD :	Chimical Vapor Deposition

Liste des figures

Figure I. 1: Représentation schématique de la quantité d'atmosphère traversée par les rayons solaires.	27
Figure I. 2: Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5.	28
Figure I. 3: Répartition de l'énergie solaire.	29
Figure I. 4: schema électrique d'une cellule solaire photovoltaïque Modèle statique à une diode	30
Figure I. 5: Caractéristiques courant-tension et puissance-tension d'une cellule photovoltaïque.	31
Figure I. 6: Processus de fabrication de module solaire photovoltaïque en silicium.	33
Figure I. 7: cellule monocristalline à gauche et poly-cristalline à droite.	34
Figure II. 1: Structure cristalline cubique d'une pérovskite aux halogénure organiques-inorganiques.	44
Figure II. 2: Différentes structures pérovskites.	45
Figure II. 3: Différentes méthode d'élaboration des films minces.	50
Figure II. 4: image des différentes étapes de la préparation des couches minces selon la méthode de spin-coating.	53
Figure II. 5: Appareil de Dip-coating.	54
Figure II. 6: Différentes étapes du dépôt de films minces par la méthode de Dip-Coating.	54
Figure II. 7: Représentation de la méthode de Spray Pyrolyse.	55
Figure II. 8: Illustration des familles de plans dans les conditions de Bragg.	56
Figure II. 9: Exemple de représentation de diffractomètre.	58
Figure II. 10: Image du microscope électronique à balayage et à émission de champ (FESEM).	60
Figure II. 11: Principe de fonctionnement de l'EDS.	61
Figure II. 12: Schéma représentatif d'un spectre EDS.	61
Figure II. 13: Image donnant les éléments constitutifs du spectromètre UV-visible.	63
Figure II. 14: Représentation du spectre d'absorption de la couche mince MAPbI ₂ Cl.	63
Figure II. 15: Image du microscope électronique à transmission (TEM).	65
Figure II. 16: Représentation schématique de la spectroscopie Ramann.	66
Figure III. 1: a) Spin coater. b) Plaque chauffante	77
Figure III. 2: Présentation de l'appareil de l'ultrason et OSSILA.	80
Figure III. 3: Résumé en image du processus de fabrication des poudres.	81
Figure III. 4: Image illustrative des étapes du dépôt des couches minces pérovskites.	83
Figure III. 5: Images montrant les solutions, les étapes de dépôt et la préparation des films de pérovskite à halogénure mixte.	85
Figure III. 6: Procédure et Photographies des couches minces CsPbX ₃ (X ₃ = Br ₃ , I ₃ , Br ₂ Cl, Br ₂ I, I ₂ Br, and I ₂ Cl).	88
Figure III. 7: les différentes étapes du dépôt des films minces par spin-coating.	90
Figure III. 8: Le diffractomètre RIGAKU ULTIMA IV utilisé pour les diffractions des rayons-X.	91
Figure III. 9: spectromètre Ocean Optics HR4000 pour déterminer les coefficients d'absorption des couches minces.	94
Figure III. 10: Illustration de la détermination du band gap E _g à partir de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie donne E _g .	95
Figure III. 11: Le microscope Electronique à Balayage et à Emission de champ (FESEM) pour les images de surface et la composition chimique des couches minces.	96
Figure III. 12: Microscope à Force Atomique pour déterminer la rugosité des films (AFM).	97
Figure IV. 1: Diagrammes XRD des couches minces a) MAPbI ₃ , b) MAPbCl ₃ et c) MAPbBr ₃ .	103
Figure IV. 2: Images de surface des couches minces pérovskites : 4a) MAPbBr ₃ , 4b) MAPbCl ₃ et 4c) MAPbI ₃ .	104

Figure IV. 3: Diagrammes d'absorption des couches minces figure 2.5a) et de band gap en 2.5b)...	105
Figure IV. 4: (a) Les diagrammes XRD obtenus pour différents films de pérovskite aux halogénures mixtes, (b) la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) pour les pics (100) et (200).....	107
Figure IV. 5: Images MEB de MAPbX ₃ pour différents films de pérovskite aux halogénures mixtes a)MAPbCl ₃ ; b) MAPbBr ₃ ; c) MAPbBr ₂ Cl; d)MAPbBr ₂ I; e)MAPbI ₂ Cl et f)MAPbI ₃	107
Figure IV. 6: a) Spectres d'absorbance pour différents films pérovskites aux halogénures mixtes b) spectres de bande interdite pour différents films de pérovskite aux halogénures mixtes.....	109
Figure IV. 7: le mécanisme de dégradation et les photographies de films MAPbX ₃ frais et vieillis après quatre semaines dans des conditions d'obscurité à 22% d'humidité.	110
Figure IV. 8: Modèles XRD de pérovskite de plomb aux halogénures mixtes frais et vieillis après quatre semaines dans des conditions sombres à 22% d'humidité.	110
Figure IV. 9: Images SEM de surfaces dégradées de différentes pérovskites halogénures de plomb après quatre semaines dans des conditions sombres à 22 % d'humidité.	111
Figure IV. 10: Spectres d'absorption de la pérovskite de plomb halogénure mixte fraîche et vieillie après quatre semaines dans des conditions sombres à 22% d'humidité.	112
Figure IV. 11: a) Les diagrammes XRD de CsPbX ₃ (X ₃ = Br ₃ , I ₃ , Br ₂ Cl, Br ₂ I, I ₂ Br, and I ₂ Cl) b) le FWHM des pics correspondants aux plans (200) et (220).....	114
Figure IV. 12: Images de Surface des films CsPbX ₃ avec une résolution de 1µm (X ₃ = Br ₃ , I ₃ , Br ₂ Cl, Br ₂ I, I ₂ Br and I ₂ Cl) a) CsPbBr ₃ , b) CsPbBr ₂ Cl, c) CsPbBr ₂ I, d) CsPbI ₃ , e) CsPbI ₂ Cl and f) CsPbI ₂ Br.	115
Figure IV. 13: a) Spectres d'absorption des couches minces CsPbX ₃ (X ₃ = Br ₃ , I ₃ , Br ₂ Cl, Br ₂ I, I ₂ Br and I ₂ Cl) thin films b) the band gap of (X ₃ = Br ₃ , I ₃ , Br ₂ Cl, Br ₂ I, I ₂ Br and I ₂ Cl).	116
Figure IV. 14: Images AFM deux-dimensions (2D) et trois-dimensions (3D) des films minces CsPbX ₃ (X ₃ = Br ₃ , I ₃ , Br ₂ Cl, Br ₂ I, I ₂ Br and I ₂ Cl) a) CsPbI ₃ , b) CsPbI ₂ Cl, c) CsPbI ₂ Br, d) CsPbBr ₂ I, e) CsPbBr ₂ Cl and f) CsPbBr ₃	117
Figure IV. 15: Diagrammes comparatives XRD des films minces frais et âgés de 4semaines a) CsPbBr ₃ , b) CsPbBr ₂ Cl, c) CsPbBr ₂ I, d) CsPbI ₃ , e) CsPbI ₂ Cl and f) CsPbI ₂ Br.....	118
Figure IV. 16: absorption curves of fresh and 4-week-old CsPbX ₃ (X ₃ = Br ₃ , I ₃ , Br ₂ Cl, Br ₂ I, I ₂ Br et I ₂ Cl) a) CsPbBr ₃ , b) CsPbBr ₂ Cl, c) CsPbBr ₂ I, d) CsPbI ₃ , e) CsPbI ₂ Cl et f) CsPbI ₂ Br.....	119
Figure IV. 17: Surface degradation image of the different samples after four weeks in the ambient environment CsPbX ₃ with a magnification of 1µm (X ₃ = Br ₃ , I ₃ , Br ₂ Cl, Br ₂ I, I ₂ Br, and I ₂ Cl) a) CsPbBr ₃ , b) CsPbBr ₂ Cl, c) CsPbBr ₂ I, d) CsPbI ₃ , e) CsPbI ₂ Cl and f) CsPbI ₂ Br.	119
Figure IV. 18: (a) The obtained XRD patterns for different mixed halide perovskite films, (b) the full width at half maximum (FWHM) for the (100) and (200) peaks.	121
Figure IV. 19: Images SEM de MA _{1-x} FA _x PbBr ₃ pour différents films minces de pérovskite à halogénures mixtes a) MAPbBr ₃ ; b) MA _{0,98} FA _{0,02} PbBr ₃ ; c) MA _{0,96} FA _{0,04} PbBr ₃ ; d) MA _{0,94} FA _{0,06} PbBr ₃ et e) MA _{0,9} FA _{0,1} PbBr ₃	122
Figure IV. 20: Diagrammes XRD de la pérovskite de plomb halogénure dopée, fraîche et vieillie, après quatre semaines dans des conditions d'obscurité à une humidité de 10% conditions d'obscurité à 22% d'humidité.....	124
Figure IV. 21: Images MEB des surfaces dégradées de différentes pérovskites à base d'halogénure de plomb après quatre semaines dans des conditions d'obscurité et à une humidité de 10% dans des conditions d'obscurité à 22% d'humidité.....	125
Figure IV. 22: Spectres d'absorption de la pérovskite de plomb aux halogénures mixtes fraîche et vieillie après quatre semaines dans des conditions d'obscurité et d'humidité de 22 %.	125
Figure IV. 23: Diagrammes de diffraction des rayons-X des films minces élaborés.	127
Figure IV. 24: Surface images des différentes couches minces a) 2%MA; b) 4%MA; c) 6%MA; d) 8%MA and e) 10%MA.	128
Figure IV. 25: Diagrammes comparatives des films minces frais et âgés de 4 semaines.	130

Figure IV. 26: Spectres comparative des absorptions des différents films minces frais et âgés de 4 semaines.	131
Figure IV. 27: XRD des couches minces aux halogénures mixés Iode-Brome 50 :50 avec substitution du plomb 5.9a) et l’histogramme de la taille des grains en 5.9b).	132
Figure IV. 28: Images de surface par microscopie électronique à balayage SEM des couches minces aux halogénures mixés Iode-Brome avec substitution du plomb 50 :50, VIII.2a) CsPbI _{1,5} Br ₁ ; VIII.2b) CsSn _{0,5} Pb _{0,5} I _{1,5} Br _{1,5} et VIII.2c) CsSnI _{1,5} Br ₁	133
Figure IV. 29: Diagrammes d’absorption des couches minces aux halogénures mixés Iode-Brome 50 :50 avec substitution du plomb 5.11a) et du band gap 5.11b).	134
Figure IV. 30: Diagrammes Comparatifs des XRD des films minces frais and âgés de 4 semaines a) CsPbI _{1,5} Br _{1,5} ; b) CsSnI _{1,5} Br _{1,5} . et c) CsSn _{0,5} Pb _{0,5} I _{1,5} Br _{1,5}	135
Figure IV. 31: Diagrammes Comparatifs des coefficients d’absorption des films minces frais and âgés de 4 semaines a) CsPbI _{1,5} Br _{1,5} , b) CsPb _{0,5} Sn _{0,5} I _{1,5} Br _{1,5} , c) CsSnI _{1,5} Br _{1,5}	135

Liste des tableaux

Tableau II. 1: Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t46

Tableau II. 2: Quelques applications des matériaux pérovskites.49

Tableau III. 1: Masse des précurseurs pour la préparation des pérovskites.82

Tableau III. 2: résumé des précurseurs et des mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites sans les halogènes mixtes.....84

Tableau III. 3: résumé des précurseurs et des mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites avec les halogènes mixtes.84

Tableau III. 4: Résumé des différents mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites.86

Tableau III. 5: Résumé des différents mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites.87

Tableau III. 6: Obtention des différentes solutions pérovskites inorganiques $CsPbX_3$88

Tableau III. 7: Obtention des différentes solutions pérovskites inorganiques avec les halogénures mixtes.88

Tableau III. 8: Résumé des mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites.89

Tableau IV. 1: rendement massique des poudres pérovskites préparées102

Tableau IV. 2: la taille des grains, la densité de dislocations et la déformation du réseau de DRX de couches minces de $MAPbX_3$106

Tableau IV. 3: Bande interdite calculée de différents films de pérovskite aux halogénures mixtes. .108

Tableau IV. 4: La taille des grains, la densité de dislocation et la déformation du réseau XRD des films minces de $CsPbX_3$113

Tableau IV. 5: La taille de grain, la densité de dislocation et la déformation du réseau de la XRD des films minces $MAPbX_3$121

Tableau IV. 6: Bande interdite calculée de différents films de pérovskite à halogénure mixte.123

Tableau IV. 7: Grain size, dislocation density et lattice deformation of $CsPbX_3$ thin films.126

Tableau IV. 8: Calcul de la bande interdite des différents pourcentages de méthylamonium MA. ...129

Remerciements

Je remercie vivement le Président de l'Universitat Politècnica de València (UPV) ainsi que tous les administrateurs qui œuvrent pour l'avancée et l'amélioration des conditions d'étude au sein de l'université.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Garcia Manrique Juan Antonio**, Professeur au département Physique (Génie Industriel), Universitat Politècnica de València pour avoir accepté de présider le jury malgré les différentes contraintes.

Mes profonds remerciements vont également à l'endroit de monsieur **Nafidi Abdelhakim** professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir MAROC, secrétaire du jury de soutenance ainsi qu'à monsieur **Telmçani Mouhaydine** Professeur à Universidade de Evora Portugal, membre de jury pour avoir accepté de consacrer leur temps et apporter des regards constructifs entend que membres de jury.

J'exprime mes sincères remerciements aux Directeurs de cette Thèse de doctorat, le Professeur **Bernabé Marí SOUCASE**, Professeur Titulaire au département de Physique, "**Directeur du Laboratoire d'optoelectronica i semiconductors de l'Universitat Politècnica de València**" et au **Docteur SORO Donafologo**, Maître de Conférences à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) d'Abidjan pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en m'offrant l'opportunité de poursuivre mon cursus universitaire au sein du laboratoire d'énergies renouvelables de l'Institut de Design et de Fabrication (IDF), pour leurs soutiens moral, matériel, financier, du professionnalisme dont ils ont fait preuve tout au long de ce travail de recherche. Grâce à eux j'ai pu bénéficier de la bourse ERASMUS + ce qui m'a facilité beaucoup plus les travaux de recherche.

Mes remerciements vont à l'endroit de Messieurs **Nafidi Abdelhakim, Lare Yendoubé et Baneto Mazabalo**, Professeurs à, Université Ibn Zohr Agadir Maroc, Université de Lomé Togo et Département de Physique Université de Lomé respectivement pour l'intérêt qu'ils ont porté(e)s à ce travail et pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Mes vifs remerciements vont à l'endroit des **Docteurs Amal BOUICH et Júlia Marí Guaita** pour leurs soutiens à mon égard. J'exprime des remerciements particuliers au **Docteur Amal Bouich** pour avoir bénéficié de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa

constante disponibilité. Ses soutiens techniques, du don de soi et de son temps ont été d'un énorme apport pour le bon déroulement et la bonne réalisation du présent travail de recherche.

Mes profonds remerciements vont à l'endroit de ma famille tant pour leur soutien moral indéfectible que pour leur encouragement constant. Je veux parler particulièrement de mon père et de ma mère ainsi qu'à mes chers frères et sœurs.

Je ne saurai terminer sans adresser mes sincères remerciements à toute l'équipe de recherche à l'IDF et à tous mes amis qui n'ont cessé de me soutenir et m'accompagner.

Résumé de la thèse

Le présent travail intitulé « Elaboration et caractérisation des couches minces pérovskites hybrides organiques-inorganiques pour les cellules solaires photovoltaïques » est une contribution au renforcement de la performance et de la capacité des couches minces pérovskites pour leur utilisation dans les cellules solaires photovoltaïques. Ce travail de recherche au laboratoire est scindé en deux parties principales. La première partie est consacrée d'une part à élaborer avec succès les films minces pérovskites à base de méthylamonium MA, de formamidinium FA et de césium Cs en utilisant des précurseurs mais aussi à fabriquer au préalable des poudres MAPbI_3 , MAPbBr_3 et MAPbCl_3 . Un accent a été mis sur le mixage des halogènes et aussi du dopage. Ces films minces sont caractérisés en vue de leur utilisation dans les cellules solaires. Les résultats ont montré que les films minces élaborés sont bien adaptés à leur utilisation tant que couches minces absorbantes dans les cellules solaires photovoltaïques. D'autre part, l'étude des différentes propriétés des films minces a été réalisée afin d'évaluer leur performance.

La seconde partie traite de l'étude de vieillissement des films minces élaborés. Cette partie de la recherche va dans le sens de l'étude de stabilité des couches minces élaborées. Les films élaborés sont tout d'abord caractérisés frais et ensuite exposés dans le milieu ambiant. Après 4 semaines d'exposition, ils sont caractérisés de nouveau. Les résultats des caractérisations des films âgés confrontés à ceux des films frais montrent l'état d'altération des films. Ces résultats comparatifs montrent selon les propriétés que certains films résistent mieux aux éléments que d'autres films.

Les caractérisations réalisées sont principalement le XRD, le SEM, l'absorption UV-visible et en plus pour certains films l'AFM et l'EDS.

Mots clés : élaboration, caractérisation, couches minces, stabilité, MAPbX_3 , FAPbX_3 , CsPbX_3 , poudres

Abstrat

The present work entitled "Elaboration and characterization of organic-inorganic hybrid perovskite thin films for photovoltaic solar cells" is a contribution to enhancing the performance and capability of perovskite thin films for use in photovoltaic solar cells. This laboratory research work is divided into two main parts. The first part is devoted to the successful preparation of perovskite thin films based on methylammonium MA, formamidinium FA, and cesium Cs using precursors, and also to the preliminary manufacture of MAPbI₃, MAPbBr₃, and MAPbCl₃ powders. Emphasis was placed on mixing halogens and doping. These thin films were characterized with a view to their use in solar cells. The results showed that the thin films produced are well suited to their use as absorbing thin films in photovoltaic solar cells. In addition, the various properties of the thin films were studied in order to assess their performance.

The second part deals with the study of the ageing of the thin films produced. This part of the research is aimed at studying the stability of the thin films produced. The processed films are first characterised fresh and then exposed to the ambient environment. After 4 weeks of exposure, they were characterised again. The results of the characterisations of the aged films compared with those of the fresh films show the state of deterioration of the films. Depending on their properties, these comparative results show that some films are more resistant to the elements than others.

The characterisations carried out are mainly XRD, SEM, UV-visible absorption and, for some films, AFM and EDS.

Key words: development, characterisation, thin films, stability, MAPbX₃, FAPbX₃, CsPbX₃, powders

Resumen (Castellano)

El presente trabajo titulado "Elaboración y caracterización de láminas delgadas híbridas orgánico-inorgánicas de perovskita para células solares fotovoltaicas" es una contribución a la mejora del rendimiento y la capacidad de las láminas delgadas de perovskita para su uso en células solares fotovoltaicas. Este trabajo de investigación de laboratorio se divide en dos partes principales.

La primera parte está dedicada a la preparación con éxito de películas finas de perovskita basadas en metilamonio MA, formamidinio FA y cesio Cs utilizando precursores, y también a la fabricación preliminar de polvos MAPbI₃, MAPbBr₃ y MAPbCl₃. Se hizo hincapié en la mezcla de halógenos y el dopado. Estas películas finas se caracterizaron con vistas a su uso en células solares. Los resultados muestran que las láminas delgadas producidas son muy adecuadas para su uso como láminas delgadas absorbentes en células solares fotovoltaicas. Además, se estudiaron las distintas propiedades de las películas finas para evaluar su rendimiento.

La segunda parte se ocupa del estudio del envejecimiento de las películas delgadas producidas. Esta parte de la investigación está dirigida a estudiar la estabilidad de las películas delgadas producidas. Las películas procesadas se caracterizan primero en estado fresco y luego se exponen al ambiente. Después de 4 semanas de exposición, se caracterizaron nuevamente. Los resultados de las caracterizaciones de las películas envejecidas comparadas con las de las películas frescas muestran el estado de deterioro de las películas. Dependiendo de sus propiedades, estos resultados comparativos muestran que algunas películas son más resistentes a la intemperie que otras.

Las películas producidas se caracterizaron principalmente por XRD, SEM, absorción UV-visible y, para algunas películas se añadió AFM y EDS.

Resum (Valencià)

Aquest treball és una contribució per millorar el rendiment i la capacitat de les pel·lícules primes de perovskita per al seu ús en cèl·lules solars fotovoltaïques. Aquest treball de recerca de laboratori es divideix en dues parts principals.

La primera part està dedicada a la fabricació de pols MAPbI_3 , MAPbBr_3 i MAPbCl_3 i també a la preparació i caracterització de pel·lícules primes per al seu ús en cèl·lules solars. Els resultats van mostrar que les pel·lícules primes produïdes són molt adequades per al seu ús com a pel·lícules primes absorbents en cèl·lules solars fotovoltaïques. A més, es van estudiar les diverses propietats de les pel·lícules primes per avaluar-ne el rendiment.

La segona part s'ocupa de l'estudi de l'envelliment de les pel·lícules primes produïdes. Aquesta part de la investigació està adreçada a estudiar l'estabilitat de les pel·lícules primes produïdes. Les pel·lícules processades es caracteritzen primer en estat fresc i després s'exposen a l'ambient. Després de 4 setmanes d'exposició, es van caracteritzar novament. Els resultats de les caracteritzacions de les pel·lícules envellides comparades amb les de les pel·lícules fresques mostren l'estat de deteriorament de les pel·lícules. Depenent de les seves propietats, aquests resultats comparatius mostren que algunes pel·lícules són més resistents a la intempèrie que d'altres.

Les pel·lícules produïdes es van caracteritzar principalment per XRD, SEM, absorció UV-visible i, per a algunes pel·lícules es va afegir AFM i EDS.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'énergie est l'un des enjeux premiers du développement où se rencontre différentes problématiques économiques, sociales et environnementales. C'est l'élément moteur du développement économique en ce sens que la quasi-totalité des activités économiques est étroitement liée à la consommation d'énergie. Mais cette énergie vient essentiellement des ressources fossiles dont l'utilisation n'est pas sans conséquences sur l'environnement. Depuis des années, la question climatique, la diminution des sources d'énergies conventionnelles, l'augmentation inéluctable de leur prix ainsi que les conséquences néfastes liées à leur utilisation plaident en faveur de solutions alternatives. La demande croissante en énergie et la peur des accidents nucléaires poussent à développer les énergies renouvelables. L'idée de produire de l'électricité à partir du rayonnement solaire est très belle puisque nous en recevons autant d'énergie provenant du soleil en une heure que nous en consommons dans une année. Nous pouvons affirmer que, dans la situation actuelle, les recherches sur les questions énergétiques ont acquis une importance capitale. C'est dans ce contexte que les chercheurs se sont lancés dans les recherches sur les énergies renouvelables de façon générale mais en particulier dans le domaine des énergies solaires photovoltaïques. En effet, depuis les années 80, les premières cellules solaires photovoltaïques ont été développées. Ces premières cellules solaires photovoltaïques sont faites en silicium avec un rendement faible. Mais depuis lors, les cellules solaires photovoltaïques ont été améliorées et ont déjà montrées leur capacité à être une solution alternative aux énergies de sources fossiles. Les panneaux solaires photovoltaïques commercialisés actuellement sont en quasi-totalité en silicium qui est le principal matériau des cellules de première génération. Ces cellules solaires à base de silicium qui dominent aujourd'hui le marché ont un rendement énergétique de l'ordre de 24%. Pour en arriver là, il a fallu plus de 30 ans de recherches. Au-delà du temps mis pour l'amélioration du rendement, la réalisation des panneaux solaires en silicium demande un investissement lourd. Le coût élevé, la lourde technologie et la production de gaz à effet de serre lors de la fabrication des cellules solaires en silicium joint au rendement limité et à la difficulté de leur recyclage ne les rendent pas compétitives. L'amélioration de la performance (rendement) des cellules solaires photovoltaïques joint à la baisse du coût de production rendra l'énergie photovoltaïque beaucoup plus compétitive sur le marché. Les chercheurs ont donc poussé plus loin la recherche pour aboutir à la découverte des cellules solaires à base de couches minces de deuxième génération (CdTe, CIGS, CIS, ...). Les cellules solaires en Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium (CIGS) s'embent convertir de l'ordre de 23% avec une fabrication simplifiée pour les cellules solaires à couches minces. Leur procédé à faible température permet de réduire

considérablement la consommation d'énergie pendant la fabrication des modules, faisant baisser ainsi les émissions de CO₂.

Toujours dans l'optique d'améliorer le rendement des cellules solaires et de varier les matériaux selon les facilités de dépôt, les recherches ont mené aux cellules solaires à couches minces de troisième génération (couches minces métallique, cellules de Graätzel et surtout les pérovskites solaires photovoltaïques, etc.). Comme également couches minces, les pérovskites aux halogénures de plomb organique-inorganique (APbX₃ avec A= MA, FA, Cs, ... et X= Br, Cl et I) sont actuellement apparues comme de nouveaux matériaux pour les cellules solaires photovoltaïques à faibles coût. L'efficacité des cellules solaires à base de pérovskites qui est passée de 3,8% en 2009 à 25% en 2019 grâce aux efforts des chercheurs. Néanmoins, il reste encore beaucoup à découvrir sur leurs propriétés intrinsèques et des améliorations concernant leur stabilité sont nécessaires. Le présent travail de thèse s'inscrit dans le cadre de travaux sur ces nouveaux matériaux de la 3^{ème} génération de pérovskites pour la production des cellules solaires photovoltaïques. L'objectif principal est d'élaborer et de caractériser ces matériaux prometteurs entant que couches minces absorbantes dans les cellules solaires photovoltaïques. L'obtention de cet objectif principale passe par l'élaboration et l'analyse :

- Des couches minces pérovskites à base de méthylamonium aux halogénures mixtes (MAPbX₃ avec X₃= Br₃, I₃, Cl₃, Br₂/I, I₂/Cl et Br₂/Cl) et du dopage par le formamidinium FA (MA_{1-x}FA_xPbBr₃).
- Des couches minces pérovskites à base formamidinium FA dopées au méthylamonium MA (FA_{1-x}MA_xPbBr₃).
- Des couches minces pérovskites à base de césium Cs aux halogénures mixtes (CsPbX₃ avec X₃= Br₃, I₃, Cl₃, Br₂/I, I₂/Cl et Br₂/Cl) et du dopage par l'étain Sn (CsPb_{1-x}Sn_xI_{1,5}Br_{1,5}).
- Une étude de dégradation des couches minces élaborées a été également menée.

La recherche de la maîtrise de ces technologies employant les pérovskites vise à contribuer à la baisse du coût de production de l'énergie photovoltaïque et donc de développer l'exploitation des énergies solaires photovoltaïques.

La thèse est répartie en quatre chapitres distincts.

Le chapitre 1 fait plus ou moins l'état des lieux sur les énergies solaires photovoltaïques. Dans ce chapitre, nous passons en revue l'énergie solaire depuis le soleil et son transfert jusqu'à la surface de la terre en tenant compte de son interaction avec l'atmosphère terrestre. Des notions

sur les cellules solaires recevant cette énergie solaire ont été également abordées de la première génération à la troisième génération.

Le chapitre 2 donne de façon générale les différentes techniques de dépôts et de caractérisations des couches minces. Quant aux techniques expérimentales de dépôts, il est question des techniques physique tels que l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique et aussi l'ablation laser. Les méthodes chimiques comme le Spray pyrolyse, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition en anglais), les méthodes Sol-gels pour n'en citer que celles-là ont été abordées.

Le chapitre 3 est consacré aux travaux de recherche menés au laboratoire. Dans cette section, la méthode de dépôt et les techniques de caractérisations des différentes couches minces élaborées sont détaillées.

Le chapitre 4 renseigne sur les différents résultats de caractérisations après des dépôts réalisés avec succès. Ici il est question de discuter tous les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse.

**CHAPITRE I : GENERALITE SUR L'ENERGIE
SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE**

I.1. Introduction

L'effet photovoltaïque (conversion de l'énergie solaire en énergie électrique), tel qu'on le connaît aujourd'hui, est une succession de plusieurs découvertes. En 1839, Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque en générant de l'électricité via différents types d'illumination, incluant une illumination par le spectre solaire. La prise de conscience des conséquences néfastes liées à l'utilisation des énergies fossiles incite aujourd'hui les scientifiques à développer des solutions alternatives en matière de production d'énergie. C'est le cas de la conversion photovoltaïque qui prend en compte les enjeux climatiques actuelles. Mais pour mieux comprendre le fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques, il est bon de s'intéresser d'abord au rayonnement solaire depuis l'espace jusqu'à la surface de la terre. Ce chapitre est donc consacré à la description du rayonnement solaire et à l'explication du fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques.

I.2. Soleil, un réservoir d'énergie

I.2.1. Transfert radiatif et bilan énergétique

Le développement, la caractérisation ainsi que l'optimisation des cellules solaires photovoltaïques impliquent une bonne connaissance de la source d'énergie utilisée à savoir le soleil. Le soleil se comporte à sa surface comme un corps noir à la température d'environ 6000°K. Ceci entraîne un pic d'émission situé à une longueur d'onde autour de 0.5 μ m pour une puissance de 60MW/m². La connaissance du transfert du rayonnement solaire jusqu'à la surface de la terre en tenant compte de la traversée de l'atmosphère est très importante. Le transfert radiatif, appelé transfert par rayonnement, se définit comme la description de l'interaction rayonnement électromagnétique et la matière. Il permet notamment d'analyser la propagation des photons et autres particules à travers un milieu gazeux, liquide ou solide. Dans cette thèse, un intérêt est porté au cas de la propagation des photons (lumière) qui traversent l'atmosphère terrestre depuis le soleil jusqu'à la surface du sol où sont placés les panneaux solaires photovoltaïques.

Le rayonnement global venant du soleil subit trois phénomènes à savoir la réflexion selon l'angle d'incidence et la nature de la matière, l'absorption contribuant au réchauffement de la matière et la diffusion, changement de direction et éventuellement de fréquence.

L'atmosphère terrestre est composée de gaz (vapeur d'eau, CO₂, ...), de liquide (les nuages, ...) et des aérosols (la poussière, les cendres volcaniques etc.) qui influencent la propagation du

rayonnement solaire. Le rayonnement subit ainsi une atténuation quantitative et qualitative au cours de sa propagation au travers de l'atmosphère terrestre.

L'énergie, la plus apparente que nous recevons, est celle qui nous vient du soleil. C'est une source de rayonnement que nous pouvons considérer dont sa puissance reste relativement constante à notre échelle de vie et dans tout espace dépourvu d'atmosphère. La puissance du rayonnement solaire est donnée par la relation de Stefan-Boltzmann suivante [1-5].

$$M_0 = \sigma T^4 \quad (I.1)$$

Avec $\sigma = 5,67.10^{-8}W.m^{-2}K^{-4}$

A la surface du soleil $T = 5779^{\circ}K$ ce qui nous donne une valeur de

$$M_0 = 63,24.10^6W.m^{-2}.$$

Pour la surface totale du soleil, la puissance est : $\phi_0 = S_0.M_0 = 3,85.10^{26}W$ (I.2).

Il faut dire que cette énergie est distribuée dans tout l'espace et n'atteint pas la terre avec la même valeur du fait de la distance Terre-Soleil. Au sommet de l'atmosphère et dans la région

équatoriale la puissance du soleil est : $\phi = \frac{D^2.\pi M_0}{S} = \frac{D^2.\pi^2 M_0}{4\pi d^2} = \pi \left(\frac{D}{2d}\right)^2 . M_0$ (I.3)

Avec D : le diamètre du soleil, d : la distance Terre-Soleil (d=150.10⁶m).

$$\phi = 1370W.m^{-2}$$

La puissance totale reçue sur Terre, est égale à celle interceptée par un disque ayant le même diamètre que la Terre, perpendiculaire au rayonnement à un instant donné soit

$$\phi_T = 1,75.10^{14} kW$$

Le flux moyen en 24 heures par unité de surface que la terre intercepte est :

$$\phi_m = \frac{\pi}{4\pi R^2} \left(\frac{D.R}{2d}\right)^2 . M_0 = 342W.m^{-2} \quad (I.4)$$

I.2.2. Répartition moyenne annuelle de l'énergie solaire

Cette section est consacrée à la présentation des cartes de différents termes du bilan radiatif de la terre tels qu'observés à l'aide de satellite depuis l'espace. Pour mieux caractériser les cellules solaires photovoltaïques, la distribution spectrale du rayonnement solaire reçu au sol doit être connue. Le flux solaire absorbé dépend de la latitude. L'ensoleillement plus fort au sommet de

l'atmosphère dans les zones équatoriales baisse dans les zones polaires en raison de la courbure terrestre et de l'albédo élevé dans ces régions à cause de la neige et de la glace. En plus de ces variations en latitude, on observe des différences locales dues à l'albédo des régions (zone intertropicale, la végétation, les océans et le sol tels que les déserts). Les hautes latitudes plus froides reçoivent tout comme émettent moins de rayonnement. L'effet de serre et l'albédo des nuages pour les régions humides se compensent en grande partie. On trouve par contre un bilan moins positif dans les régions où l'albédo élevé provient du sol (sahara) ou de nuages bas (Chili, Californie) [6-12]. On observe d'autre part un gain net d'énergie dans les tropiques et une perte dans les hautes latitudes. La structure globale de la distribution du bilan énergétique est déterminée par la distribution dans le visible qui est inégale que celle de l'infrarouge. Ces excès et déficits d'énergie locaux doivent, en moyenne, être compensés par des transports d'énergie au moyen des circulations atmosphérique et océanique. Cette inégale répartition de l'énergie solaire fournit donc une source de mouvement atmosphérique.

Il faut dire que l'atmosphère joue un rôle très important dans la modification du spectre solaire. En effet, l'atmosphère est composée de gaz, d'aérosols, de poussières et de nuages qui interagissent avec le rayonnement solaire provoquant ainsi la diffusion d'une partie du rayonnement solaire et de l'absorption de certaines raies du spectre. L'allure du spectre solaire à la surface de la terre est ainsi différente en fonction de l'épaisseur et de la composition de l'atmosphère traversée. Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules solaires photovoltaïques élaborées dans différents laboratoires du monde, il a été instauré la notion de masse d'air (AM : air mass en anglais) [13-15]. Elle mesure la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith :

$$AM_x = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (I.5)$$

Dans cette équation (I.5), uniquement applicable pour les rayons atteignant la surface de la terre, θ représente l'angle entre la position du soleil et le zénith (Figure I.1). Le chiffre x caractérise la longueur du parcours du rayonnement solaire à travers l'atmosphère en considérant l'épaisseur atmosphérique égale à l'unité lorsque le soleil est au zénith ($\theta = 0^\circ$). Le spectre solaire, qui n'est pas encore rentré dans l'atmosphère, est appelé AM0. Au niveau du sol, lorsque le soleil est situé au zénith, le spectre est appelé AM1 et pour un rayonnement solaire arrivant avec un angle de $48,2^\circ$, on est dans la configuration AM1.5 (figure I.1). Cet angle a été choisi pour servir de norme car il correspond à peu près à l'angle d'incidence moyen des rayons directs du soleil.

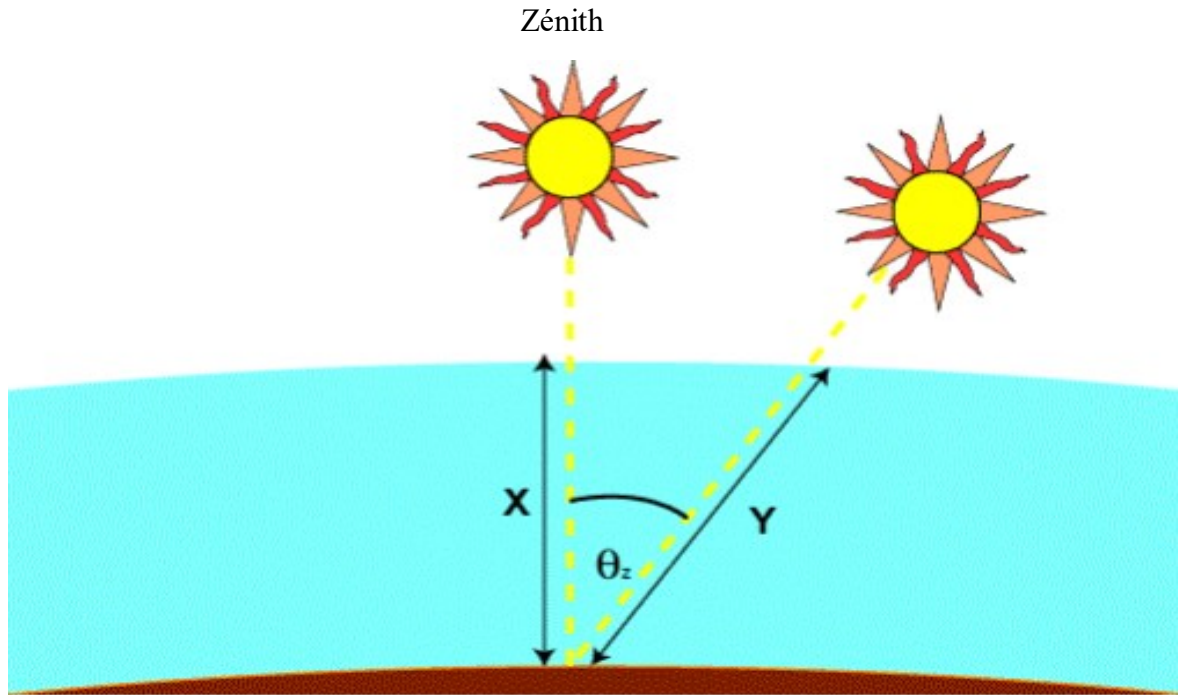


Figure I. 1: Représentation schématique de la quantité d'atmosphère traversée par les rayons solaires [16, 17].

Le spectre AM1.5G, qui correspond à un éclairement de 1000 W.m^{-2} (100 mW.cm^{-2}) a été fixé comme référence [18]. Le suffixe G, dans AM1.5G, signifie que le rayonnement global (direct, diffus et réfléchi) a été pris en compte.

L'intensité I_d reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule empirique de l'équation I.6 [17].

$$I_d = 1.353. (0.7^{AM})^{0.678} \quad (I.6)$$

Avec I_d en kW/m^2 pour une surface perpendiculaire aux rayonnements incidents.

Les spectres AM0 et AM1.5 sont représentés sur la Figure I.2.

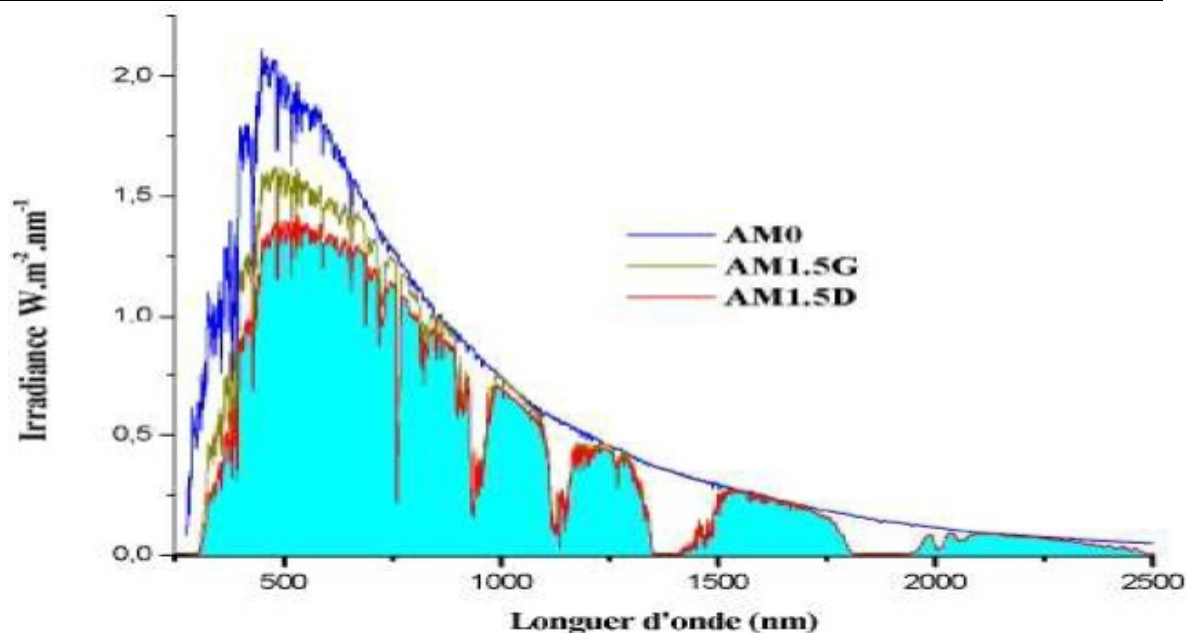


Figure I. 2: Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5 [18].

Il est visible sur la Figure I.1 que la plus grande partie du spectre solaire à la surface de la terre se situe dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ce domaine spectral est le domaine le plus utile pour le fonctionnement des cellules solaire photovoltaïques. Les irradiances définies par le nombre AM ne tiennent pas compte des conditions climatiques qui varient et de l'altitude du lieu. La terre présente ainsi une grande disparité dans la répartition de la puissance du rayonnement solaire.

Les zones équatoriales jusqu'en Europe du sud reçoivent un taux d'irradiation plus élevé dans l'année contre les zones polaires qui en reçoivent beaucoup moins selon la Figure 1.3.

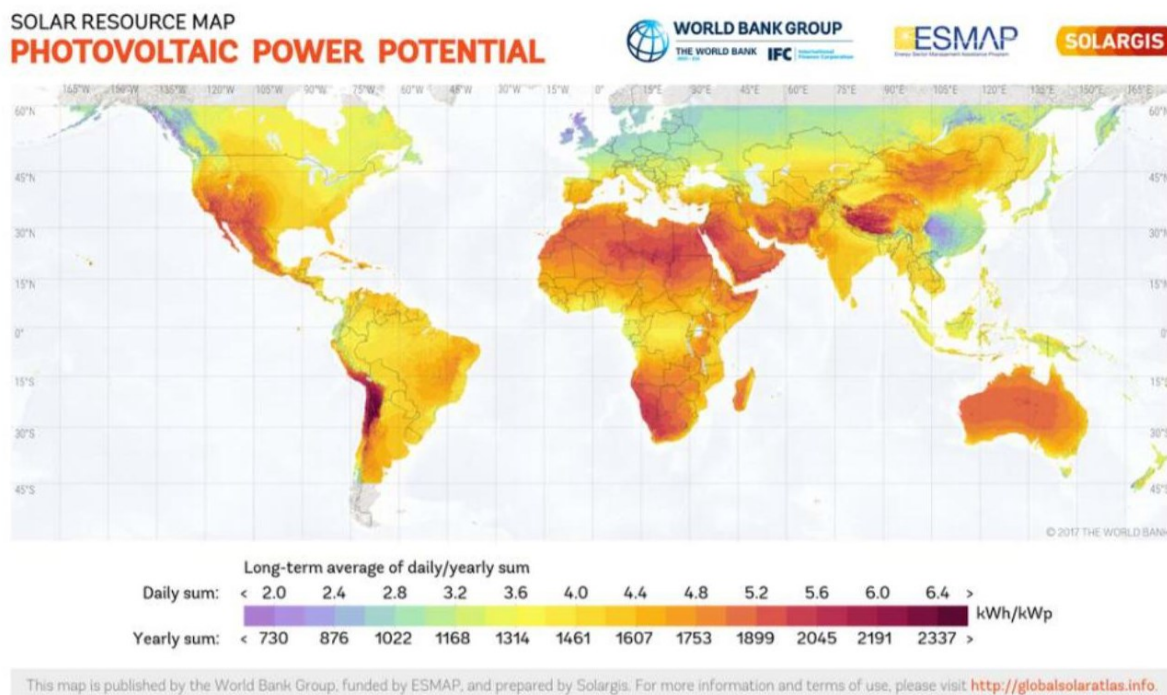


Figure I. 3: Répartition de l'énergie solaire [19].

I.3. Cellules solaires photovoltaïques

I.3.1. Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

Le principe des cellules solaires photovoltaïques repose sur la création d'une jonction P-N, c'est-à-dire la mise en contact d'un semi-conducteur de type N et un de type P. Au niveau du contact, les électrons et les trous se recombinent par diffusion, ce qui entraîne la formation d'une zone de charge d'espace appelée encore zone de déplétion. Dans cette zone de charge d'espace, un champ électrique apparaît à cause de la diffusion des porteurs de charge. Ce champ électrique permanent est orienté du semi-conducteur de type P vers celui de type N. Un équilibre s'établit donc entre la diffusion des porteurs de charges et le champ électrique. Une fois l'équilibre atteint, les électrons ne peuvent plus passer de la zone N vers la zone P et il en va de même pour les trous qui ne peuvent pas aller dans l'autre sens. Ce comportement est caractéristique d'une diode. Le potentiel chimique étant constant à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi du semi-conducteur de type P et celui de type N s'alignent sur toute la structure. L'effet photovoltaïque repose sur l'absorption par la cellule photovoltaïque composée d'une jonction P-N, d'un photon ayant une énergie supérieure ou égale à la valeur de la bande interdite. Dans ce cas-là, un électron de la BV passe dans la BC, laissant un trou dans la BV. Il y a donc formation d'une paire électron/trou libre. Les excitons

(paires électron/trou) formées qui atteignent la zone de charge d'espace sont séparés. L'électron est attiré vers la zone N et le trou vers la zone P sous l'effet du champ électrique qui y existe. Le phénomène de séparation des charges est beaucoup plus efficace dans la zone de charge d'espace. En dehors, il y a une forte probabilité pour que les électrons ou les trous se recombinent avec des porteurs de charges opposées présents dans la matrice. Une fois les électrons et les trous sont séparés, les électrons sont conduit vers le circuit extérieur grâce à la couche conductrice d'électrons. Quant aux trous, ils sont conduits par la couche conductrice de trous. On obtient alors les électrons d'un côté de la cellule et les trous à l'autre face créant ainsi une différence de potentielle. Il suffit de fermer le circuit sur une charge extérieure pour que le courant circule.

I.3.2. Circuit équivalent

Le schéma équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque sous éclairement est représenté sur la figure I.4.

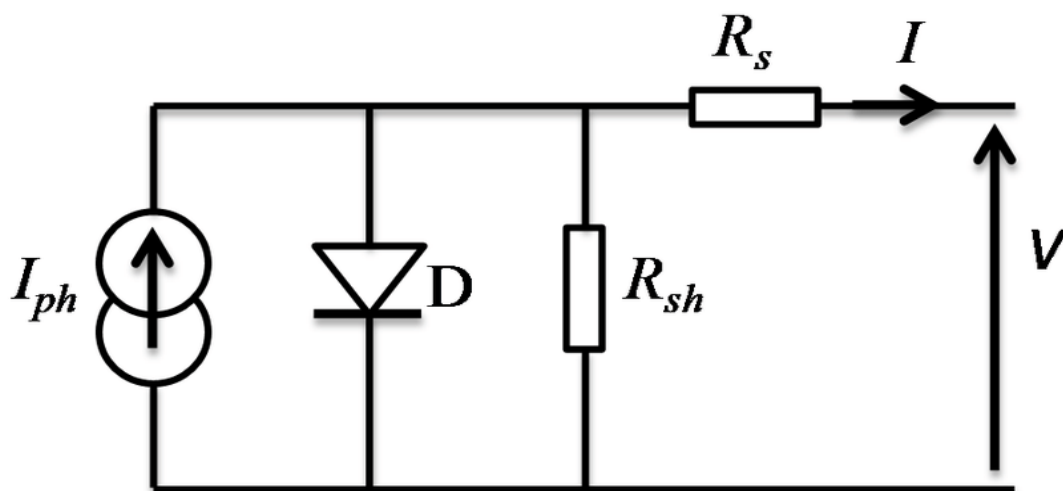


Figure I. 4: *schema électrique d'une cellule solaire photovoltaïque Modèle statique à une diode [20].*

Une cellule solaire photovoltaïque dans l'obscurité se comporte comme une diode classique. Elle obéit à la loi de Shockley. La caractéristique courant-tension est exprimée par la relation (I.7) [21-25].

$$I = I_{ph} - I_{s1} \left[\exp \left(\frac{q(V + R_s I)}{n_1 K T} \right) - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (I.7)$$

Avec I_{ph} : Le photocourant ; I_{s1} : courant de saturation; q : charge électrique élémentaire

K : constante de Boltzmann ; T : température ($^{\circ}\text{K}$) ; V : potentiel de polarisation (V)

R_s : résistance série ; R_{sh} : résistance parallèle (ou shunt) et n_1 : le facteur d'idéalité.

La résistance série (R_s) rend compte de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur-métal.

La résistance shunt (R_{sh}) traduit la présence de courants de fuite dans la diode dus à la recombinaison des porteurs à proximité des sites de dissociation des charges (à l'interface D/A et aux électrodes) et à la possible existence de fuites initiées par des inhomogénéités géométriques des couches.

I.3.3. Paramètres des cellules photovoltaïques

La puissance électrique délivrée par une cellule photovoltaïque est le produit de la tension par le courant qu'elle génère. Ces deux grandeurs, courant et tension, dépendent à la fois des propriétés électriques de la cellule mais aussi de la charge électrique entre ses bornes. Les propriétés électriques de la cellule sont schématisées sur le graphe courant-tension représenté à la figure I.5. Tout dipôle électrique est entièrement défini par sa caractéristique courant-tension, qui lui est propre.

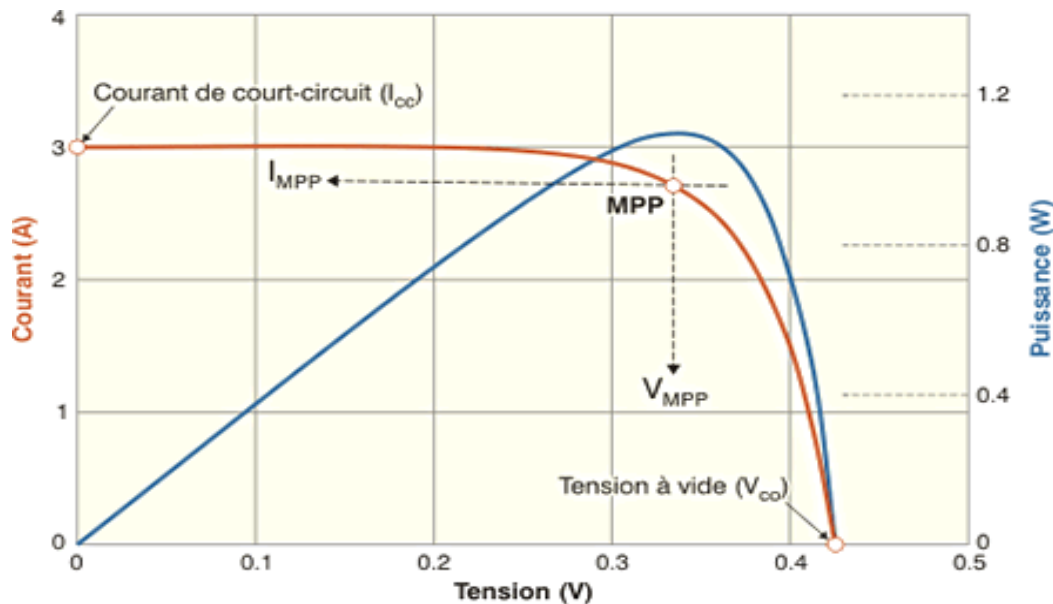


Figure I. 5: Caractéristiques courant-tension et puissance-tension d'une cellule photovoltaïque [26].

Les paramètres principaux de ces caractéristiques sont le courant de court-circuit noté I_{cc} ,

la tension à vide notée U_{CO} , le courant de puissance maximale noté I_{MPP} et la tension de puissance maximale notée U_{MPP} .

La valeur de ces 4 paramètres varie plus ou moins en fonction d'un certain nombre de paramètres extérieurs qui sont entre autres, le niveau d'éclairement de la cellule et la température de la cellule.

I.3.3.1. Courant de court-circuit

Il s'agit du courant qui traverse la cellule solaire photovoltaïque lorsque le pôle positif (+) est relié au pôle négatif (-) via un fil électrique. Elle est dite court-circuitée. Dans ce cas, la tension à ses bornes et la puissance fournie par elle sont alors nulle.

I.3.3.2. Tension à circuit ouvert

Il s'agit de la tension aux bornes de la cellule lorsque celle-ci est en circuit ouvert. Le pôle positif (+) et le pôle négatif (-) sont isolés électriquement de tout autre circuit électrique. Le courant la traversant et la puissance fournie sont alors nuls.

I.3.3.3. Facteur de forme

L'équation courant-tension $I(V)$ d'une cellule solaire photovoltaïque est régie par l'équation de Boltzmann sous la forme exponentielle $e^{\frac{qv}{kT}}$. La courbe $I(V)$ ne peut donc avoir une forme rectangulaire, le facteur de forme ne peut dépasser 0,89 [27-29]. Ce terme dépend également des paramètres technologiques modélisés par les résistances série et parallèle.

Le point de fonctionnement usuel d'une cellule solaire photovoltaïque est un point de la courbe caractéristique $I(V)$ qui correspond à une puissance maximale P_m délivrée par la cellule. On appelle facteur de forme FF (Fill Factor en anglais), la quantité [30,31] :

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{co}} \quad (I.8)$$

I.3.3.4. Rendement de conversion (η)

Le rendement et le facteur de forme renseignent sur les performances globales de la structure. Le rendement de conversion d'une cellule solaire photovoltaïque est le rapport de la puissance maximale par la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} \quad (I.9)$$

Avec P_i la puissance incidente du rayonnement solaire au sol.

I.4. Technologies des cellules solaires photovoltaïques

I.4.1. Cellules solaires de première génération

Cette génération de cellule repose sur les wafers (fine tranches) de silicium cristallin. Ces wafers sont sciés dans des lingots de silicium. Ces lingots sont le résultat d'un processus de purification de manière à obtenir un matériau contenant 99.99% de Silicium. La figure I.6 illustre le processus de fabrication d'un module solaire photovoltaïque en silicium.

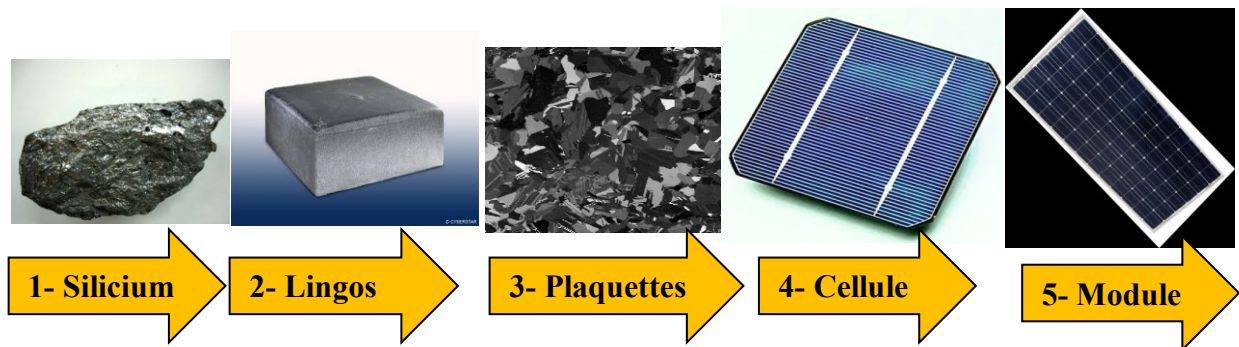


Figure I. 6: Processus de fabrication de module solaire photovoltaïque en silicium [32].

Les cellules cristallines se subdivisent en 2 catégories qui sont le monocristallin et le polycristallin selon le type de structure. Ces deux types de cellules proviennent de procédé de purification et de solidification différents (processus Czochralski (Cz) pour le monocristallin et processus Siemens pour le poly-cristallin). Les procédés de purification Cz et Siemens ont des structures d'approvisionnement différentes et sont généralement réalisés par des industries différentes. La Figure I.7 donne une représentation des deux types de cellules.



Figure I. 7: cellule monocristalline à gauche et poly-cristalline à droite [33].

Les cellules monocristallines se distinguent à leurs coins cassés et à leur aspect uniforme. Les cellules poly-cristallines ont quant à elles un aspect plus irisé provenant de l'orientation des différents réseaux cristallins par rapport au plan de coupe. Le silicium amorphe existe également à côté du monocristallin et du poly-cristallin.

Les cellules solaires photovoltaïques à base de silicium amorphe ont un coût de production bien plus bas par rapport aux deux premiers. Mais malheureusement leur rendement n'est que de 10% actuellement. Cette technologie permet d'utiliser des 7 [34-36]. Cependant, le silicium amorphe permet de produire des panneaux de grandes surfaces à coût réduit en utilisant peu de matière première. Il a l'avantage de fonctionner avec un éclairage faible ou diffus (même par temps couvert, y compris sous éclairage artificiel de 20 à 3000 lux).

I.4.2. Cellules solaires de deuxième génération

Cette génération de cellule repose sur le dépôt de matériaux semi-conducteurs en couches minces (thin film). Ces matériaux sont déposés par des procédés tels que PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) sur un substrat. L'épaisseur de la couche varie entre quelques nanomètres à des dizaines de micromètres. Ces technologies qui étaient initialement chères étaient réservées aux applications spatiales (en raison de leur poids par watt crête plus faible) et aux technologies de concentration. Avec l'augmentation des volumes de production, le prix de revient de ces technologies a baissé pour devenir compétitif avec les technologies cristallines de la première génération [37,38]. Parmi les technologies en couches minces qui sont exploitées industriellement (production de masse), on distingue : -CdTe : Cadmium Telluride (Telluride de cadmium), CIS / CIGS : Copper Indium Gallium Selenide ,Silicium en couche mince : silicium amorphe α -Si et microcristallin [39-42]. A noter que le tellurure de

cadmium est un alliage de métal lourd, très toxique, et peut tout comme le plomb ou le mercure se concentrer dans la chaîne alimentaire.

I.4.3. Cellules solaires de troisième génération

Les cellules solaires photovoltaïques de troisième génération sont constituées des couches minces métalliques et les pérovskites. Les pérovskites photovoltaïques attirent aujourd'hui une attention particulière dans le domaine de la recherche photovoltaïque.

La combinaison de la pérovskite avec une autre technologie, typiquement le silicium, permet d'obtenir une cellule avec un rendement plus élevé sur une plage de longueur d'onde plus grande. Ces cellules tandems ont un rendement de 25,2 % a été ainsi obtenu en juin 2018 pour une cellule pérovskite-silicium, par des chercheurs de l'école polytechnique fédérale de Lausanne et du centre Suisse d'électronique et de microtechnique [43]. Le même mois, la société Oxford PV annonce avoir atteint les 27,3 % pour ce même type de cellule [44]. En septembre 2018, l'Institut de microélectronique et composants a obtenu un rendement de conversion de 25 % avec une cellule pérovskite-CIGS [45,46]. En mars 2019, le centre de recherche sur l'énergie néerlandais (Energieonderzoek Centrum Nederland (**nl**)) parvient à obtenir un rendement de 30,2 % en utilisant une cellule pérovskite en combinaison avec une cellule à silicium biface issue de la production industrielle [47].

I.5. Stabilité des cellules solaires de type pérovskites : un défi à relever

Le principal défi qui freine encore la compétitivité des pérovskites sur le marché du photovoltaïque est leur instabilité structurale. En effet, les cellules solaires à pérovskites se détériorent rapidement lorsqu'elles sont exposées aux éléments du milieu ambiant. Une étude germano-suisse publiée en novembre 2017 dans la revue Science montre que l'instabilité des pérovskites provient de la dégradation du contact entre la couche active (exemple: CuSCN) et l'or durant l'activité des cellules solaires [48-50]. Les chercheurs de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) ont développé une méthode simple de dépôt de couches enrobantes de 60 nm d'épaisseur de CuSCN grâce à une évaporation accélérée du solvant. Ils ont aussi amélioré la stabilité des cellules pérovskite dopées au thiocyanate de cuivre en le protégeant par une fine couche d'oxyde de graphène réduit [51].

I.6. Conclusion

L'énergie photovoltaïque est l'une des énergies alternatives les plus performantes aux énergies fossiles. Grâce aux matières premières (les semi-conducteurs) en abondance ainsi qu'aux ressources énergétiques solaires illimitées, les panneaux solaires photovoltaïques ne cesseront de progresser et de devenir essentiels. Les semi-conducteurs présentent des propriétés optiques et électriques intéressantes pour leurs applications dans plusieurs domaines tel que le photovoltaïque. Pour mieux appréhender le phénomène de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique le principe de fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques a été donné. Un des avantages du photovoltaïque est qu'il existe plusieurs filières en fonction de la maturité de la technologie, des besoins et de l'accessibilité des différentes matières premières. L'énergie solaire est une énergie propre qui présente beaucoup d'avantages mais aussi des limites.

Références chapitre I

- [1] Khaled, M., BELLEL, N., & Benabdoun, M. (2008). ÉTUDE, RÉALISATION ET SIMULATION D'UN CONCENTRATEUR SPHÉRIQUE. *Sciences & Technology. A, exactes sciences*, 19-28.
- [2] Maguet, M. (2019). Rapport de Stage Modélisation simplifiée de l'effet de serre.
- [3] KADJA, M., MEHEL, A., ZAATRI, A., CHEMANI, H., BENISSAAD, S., & TALBI, K. OPTIMISATION TECHNICO-ECONOMIQUE D'UNE CENTRALE SOLAIRE A TOUR.
- [4] BEKRAOUI, K., AZIZI, Z., & KHELIFI, C. (2013). *Modélisation et analyse du rayonnement solaire sur un plan incliné sur site d'Adrar* (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draïa-Adrar).
- [5] Zineddine, M. S., Bouchena, H., & Manaa, S. (2021). *Etude théorique d'un capteur solaire plan à air* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).
- [6] Ryu, Y., Jiang, C., Kobayashi, H., & Detto, M. (2018). MODIS-derived global land products of shortwave radiation and diffuse and total photosynthetically active radiation at 5 km resolution from 2000. *Remote Sensing of Environment*, 204, 812-825.
- [7] Brierley, C. M., & Fedorov, A. V. (2010). Relative importance of meridional and zonal sea surface temperature gradients for the onset of the ice ages and Pliocene-Pleistocene climate evolution. *Paleoceanography*, 25(2).
- [8] Scheffer, M., Holmgren, M., Brovkin, V., & Claussen, M. (2005). Synergy between small- and large-scale feedbacks of vegetation on the water cycle. *Global change biology*, 11(7), 1003-1012.
- [9] Rosenfeld, D., Andreae, M. O., Asmi, A., Chin, M., de Leeuw, G., Donovan, D. P., ... & Quaas, J. (2014). Global observations of aerosol-cloud-precipitation-climate interactions. *Reviews of Geophysics*, 52(4), 750-808.
- [10] Warner, T. T. (2009). *Desert meteorology*. Cambridge University Press.
- [11] Cooke, R. U., Warren, A., & Goudie, A. S. (1993). *Desert geomorphology*. CRC Press.
- [12] Lydolph, P. E. (1985). *The climate of the earth*. Government Institutes.

-
- [13] Al-Waeli, A. H., Chaichan, M. T., Kazem, H. A., Sopian, K., Ibrahim, A., Mat, S., & Ruslan, M. H. (2018). Comparison study of indoor/outdoor experiments of a photovoltaic thermal PV/T system containing SiC nanofluid as a coolant. *Energy*, *151*, 33-44.
- [14] Marquard, L. C., Wagner, T., & Platt, U. (2000). Improved air mass factor concepts for scattered radiation differential optical absorption spectroscopy of atmospheric species. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *105*(D1), 1315-1327.
- [15] Maring, H., Settle, D. M., Buat-Ménard, P., Dulac, F., & Patterson, C. C. (1987). Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature*, *330*(6144), 154-156.
- [16] Slama, F. (2018). *Modélisation d'un système multi générateurs photovoltaïques interconnectés au réseau électrique* (Doctoral dissertation).
- [17] Helali, K. (2012). *Modelisation d'une cellule photovoltaïque: etude comparative* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [18] Schlur, L. (2012). *Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré* (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- [19] Bouich, A. (2021). *Study and characterization of hybrid perovskites and copper-indium-gallium selenide thin films for tandem solar cells* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [20] Kim, W., & Choi, W. (2010). A novel parameter extraction method for the one-diode solar cell model. *Solar energy*, *84*(6), 1008-1019.
- [21] de Andrade, J. S., Nobrega, K. Z., & Ramos, R. V. (2021). Analytical solution of the current-voltage characteristics of circuits with power-law dependence of the current on the applied voltage using the Lambert-Tsallis W_q function. *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, *69*(3), 769-773.
- [22] Gharekhanlou, B., & Khorasani, S. (2009). Current-voltage characteristics of graphene pn junctions. *IEEE Transactions on Electron Devices*, *57*(1), 209-214.
- [23] Würfel, U., Neher, D., Spies, A., & Albrecht, S. (2015). Impact of charge transport on current-voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells. *Nature communications*, *6*(1), 6951.
-

-
- [24] Markvart, T. (2022). Shockley: Queisser detailed balance limit after 60 years. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 11(4), e430.
- [25] Shamsir, S., Parvin Poly, L., Chakraborty, R., & Subrina, S. (2022). Current-voltage model of a graphene nanoribbon p-n junction and Schottky junction diode. *IET Circuits, Devices & Systems*, 16(2), 157-168.
- [26] Réaux, D. (2017). *Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si: H/c-Si): modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface* (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [27] ELFODDA, A., & SAHOUANE, N. (2016). *Etude de l'influence du nitrure de silicium sur la passivation en surface et en volume des cellules solaires à base de silicium multi cristallin* (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draïa-Adrar).
- [28] Saidou, A., Siqueira, G. H., Gauron, O., & Paultre, P. Étude de la stabilité à l'état déplacé des isolateurs sismiques en caoutchouc naturel.
- [29] Bouanani, A. (2004). Hydrologie, transport solide et modélisation: étude de quelques sous bassins de la Tafna (NW–Algérie). *Doctorat d'Etat en hydrogéologie, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Algérie*.
- [30] Carrere, T. (2016). *Procédés d'implantation ionique et structures innovantes pour les cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium* (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay (ComUE)).
- [31] Bensalem, S. (2018). *Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires* (Doctoral dissertation).
- [32] Fourmond, E. (2011). *Contribution au photovoltaïque de première génération: du matériau silicium aux couches diélectriques* (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [33] LAHMIRA, H., & CHIBA, Y. (2019). Contribution à l'étude d'un panneau solaire photovoltaïque: fabrication, technologie et impact environnemental.
- [34] ROUAB, H., & BOUDJELIDA, S. (2017). *Etude et exploitation de l'énergie solaire dans le domaine de la production d'électricité* (Doctoral dissertation, Université Ibn Khaldoun).

-
- [35] Hamouda, K., Tkouti, A., Mouss, M. D., Hamouda, C., & Malek, A. (2012). Analyse technique et économique de recyclage des modules photovoltaïques. *Journal of Renewable Energies*, 15(2), 331-350.
- [36] Katia, H., & Nadia, K. (2018). *Etude et caractérisation d'un module photovoltaïque au silicium monocristallin* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [37] HADJISSI, O. E. *ÉTUDE EXPERIMENTALE D'UN PANNEAU SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE DANS LA REGION DE M'SILA* (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).
- [38] Belalem, A., & Sandali, W. (2016). *Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de Cu_2ZnSn (S, Se) 4* (Doctoral dissertation).
- [39] Haloui, H., & Zaabat, M. (2017). Contribution à la conception et modélisation d'un capteur solaire hybride photovoltaïque thermique à base de cellules solaires en couches minces.
- [40] Belalem, A., & Sandali, W. (2016). *Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de Cu_2ZnSn (S, Se) 4* (Doctoral dissertation).
- [41] Benchabana, M. L., & Benachoura, M. *Simulation d'une cellule solaire en couches minces à base de sulfure de plomb (PbS)* (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla).
- [42] Wafa, G. *etude et simulation d'une cellule solaire à base de CIGS par SCAPS*.
- [43] Turkay, D., Artuk, K., Chin, X. Y., Jacobs, D., Moon, S. J., Walter, A., ... & Wolff, C. (2023). High-efficiency (> 30%) monolithic perovskite-Si tandem solar cells with flat front-side wafers.
- [44] Bisquert, J., & Juarez-Perez, E. J. (2019). The causes of degradation of perovskite solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, 10(19), 5889-5891.
- [45] Feeney, T., Hossain, I. M., Gharibzadeh, S., Gota, F., Singh, R., Fassel, P., ... & Paetzold, U. W. (2022). Four-Terminal Perovskite/Copper Indium Gallium Selenide Tandem Solar Cells: Unveiling the Path to > 27% in Power Conversion Efficiency. *Solar RRL*, 6(12), 2200662.
- [46] He, R., Ren, S., Chen, C., Yi, Z., Luo, Y., Lai, H., ... & Zhao, D. (2021). Wide-bandgap organic-inorganic hybrid and all-inorganic perovskite solar cells and their application in all-perovskite tandem solar cells. *Energy & Environmental Science*, 14(11), 5723-5759.
-

-
- [47] Marí, B., & Soro, D. (2020). Advances in perovskite solar cells. *Int Res J Eng Technol*, 7(04), 475-478.
- [48] Xavier Boivinet, « Une cellule photovoltaïque à base de pérovskite bat un record de rendement », sur *industrie-techno.com*, 21 juin 2018 (consulté le 10/08/2019)
- [49] Osborne, M. (2018). Oxford PV takes record perovskite tandem solar cell to 27.3% conversion efficiency. *PV-Tech* <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-sets-world-record-perovskite-solar-cell> (25 June 2018).
- [50] Pieter Van Nuffel, « L'Imec présente une nouvelle génération de cellules solaires », sur *Le Vif*, 24 septembre 2018 (consulté le 10/08/2019)
- [51] Ka, I., Asuo, I. M., Nechache, R., & Rosei, F. (2021). Highly stable air processed perovskite solar cells by interfacial layer engineering. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130334.

**CHAPITRE II : COUCHES MINCES A
PEROVSKITES ET LEURS TECHNIQUES
EXPERIMENTALES STANDARDS DE DEPOTS
ET DE CHARACTERISATIONS**

II.1. Introduction

La qualité des couches pérovskites dépend non seulement du substrat mais aussi de la méthode de dépôt. Il est donc très important de décrire ou du moins de s'imprégner des savoir-faire antérieurs déjà maîtrisés quant aux différentes méthodes de dépôt et de caractérisations des films minces. En effet, ils forment le socle sur lequel s'appuyer pour mener à bien ce travail de thèse.

Dans ce chapitre 2 consacré aux différentes méthodes et de caractérisations des couches minces, des détails de protocoles de synthèse décrivant ces savoir-faire sont donnés. Les différentes caractérisations des films minces sont également présentées.

II.2. Couches minces à pérovskites

II.2.1. Pérovskites de types ABX_3

La pérovskite, du nom du minéralogiste russe Lev Aleksevich von Perovski, est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule $CaTiO_3$, avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABX_3 présentant la même structure (avec $X = O, Cl, Br, I$). Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments cationiques A et B : ferroélasticité (exemple : $SrTiO_3$), ferroélectricité (exemple : $BaTiO_3$), antiferroélectricité (exemple : $PbZrO_3$), ferromagnétisme (exemple : $YTiO_3$), antiferromagnétisme (exemple : $LaTiO_3$) [1-7]. Les pérovskites sont connues depuis les années 1830, mais il a fallu attendre les travaux de recherche de Tsutomu Miyasaka en 2009 pour découvrir leur potentiel pour la réalisation de cellules solaires photovoltaïques [8-15]. En 2013, Olga Malinkiewicz, doctorante à l'Institut des sciences moléculaires (ICMol) de l'Université de Valence, crée une cellule photovoltaïque en posant une couche de pérovskites $CH_3NH_3PbI_3$ par évaporation, et finalement par simple impression à jet d'encre [16-20]. Par rapport à la technologie à haute température utilisée jusqu'alors, cette découverte permet d'envisager la production à l'échelle industrielle de cellules solaires à pérovskites.

II.2.2. Structures cristallines

La structure en bandes des pérovskites étant réglable, elle peut être optimisée pour le spectre solaire, ces cellules sont donc capables d'atteindre la limite de Shockley-Queisser [21-25], qui est d'environ 42 % pour un spectre solaire AM1.5G à $1\ 000\ W/m^2$, pour une pérovskite avec

une largeur de bande interdite de 1,55 eV. C'est-à-dire que les cations A et B peuvent être remplacés par d'autres cations à condition de respecter un certain nombre de critères tel que le rayon atomique des cations et l'électro-neutralité. La structure idéale des pérovskites est la structure cubique illustrée sur la Figure II.1. La substitution des cations A et/ou B peut entraîner une légère déformation de la structure cubique tout en gardant la structure des pérovskites. Ainsi nous pouvons avoir en plus des pérovskites cubiques des pérovskites avec les structures tétraogonales ou orthorhombiques comme illustré sur la Figure II.2.

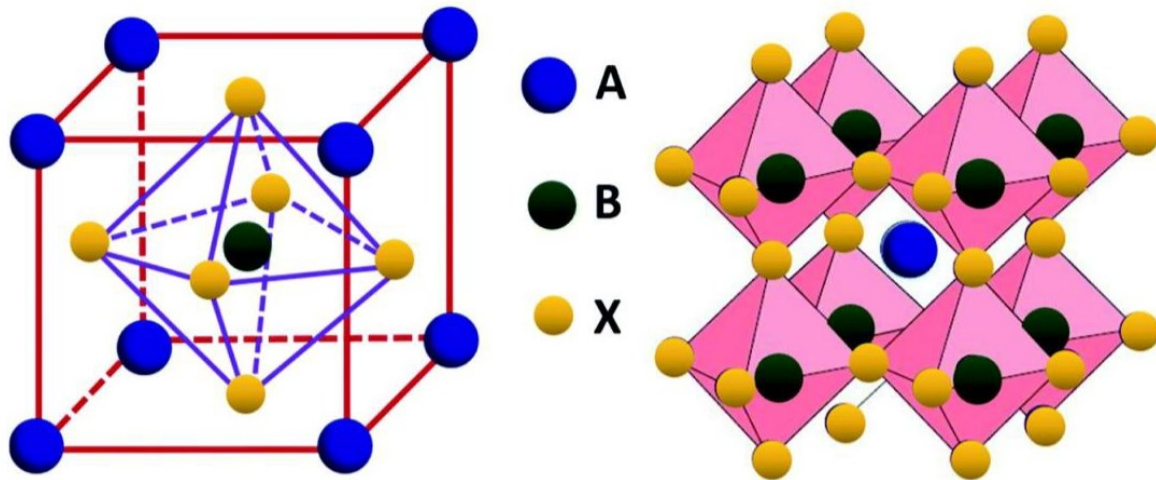


Figure II. 1: Structure cristalline cubique d'une pérovskite aux halogénures organiques-inorganiques [26].

Les pérovskites font l'objet d'une attention particulière compte tenu du coefficient d'absorption élevé, de la grande mobilité des porteurs de charges, de la longueur de diffusion élevée de porteurs et du rendement important.

Malgré certaines propriétés très intéressantes des cellules à pérovskites, des obstacles importants tel que l'instabilité structurale, la résistance à l'eau, à la température élevée et aux UV solaires subsistent encore au profit des cellules en silicium qui dominent toujours le marché. Par ailleurs, l'utilisation de plomb ou d'étain pour la fabrication de cellules à courte durée de vie pourraient présenter un obstacle à leur diffusion, du fait de la toxicité de ces matériaux.

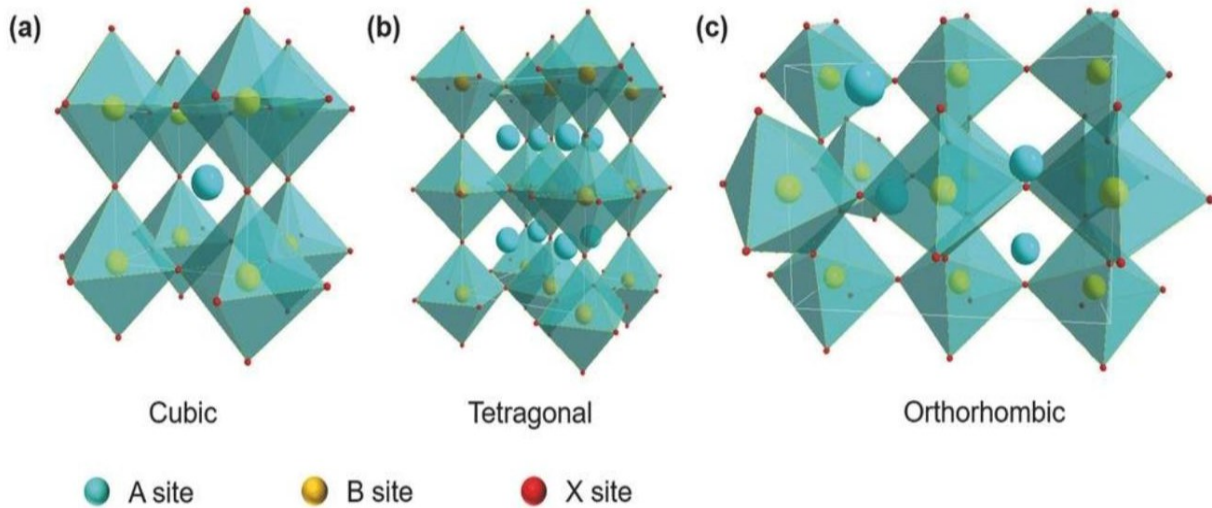


Figure II. 2: Différentes structures pérovskites [27].

II.2.3. Stabilité de la structure

L'existence et la stabilité de la structure pérovskite dépendent principalement de deux facteurs comme l'ionicté des liaisons cations-anions et le facteur de tolérance de Goldschmidt.

L'ionicté des liaisons cations-anions qui donne la différence d'électronégativité entre les ions est un élément primordial quant à la stabilité de la structure des pérovskites. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [28-34].

En effet, la différence d'électronégativité entre les cations et les anions dans le réseau cristallin induit une déformation de la maille et une modification des propriétés physico-chimiques (optiques, électroniques, chimiques, ...) [35-40]. Cette modification influe sur la performance de la pérovskite.

$$\delta = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (\text{II.1})$$

Où δ est l'ionicté, χ_{A-X} et χ_{B-X} représentent les différences d'électronégativité entre A et X d'une part et B et X d'autre part.

Le facteur de tolérance de Goldschmidt permet de quantifier et d'expliquer de façon globale la compacité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite. La stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques en est liée. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les halogènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant,

car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les halogènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Les liaisons entre les atomes anioniques X et les atomes A et B étant iono-covalentes, Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité, dit facteur de tolérance t [41,44]. Il permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion X par la relation II.25-

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (\text{II.2}).$$

Avec r_A , r_B et r_X représentant, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'anion X. Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'anion X, et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2}-1)r_X$. Ce facteur t représente l'écart à la symétrie idéale, c'est-à-dire le déséquilibre entre la longueur des liaisons $\langle A-X \rangle$ et $\langle B-X \rangle$ au sein de la structure pérovskite. Le facteur de tolérance pour les pérovskites ABX_3 est compris entre 0,75 et 1,06 [44, 45-47]. Lorsque $0,99 < t < 1,06$, la structure est cubique ; quand $0,96 < t < 0,99$, la structure est rhomboédrique et lorsque $0,75 < t < 0,96$, la structure est orthorhombique. Certaines exceptions à cette règle peuvent cependant exister. Une autre description pour l'existence d'une structure perovskite est proposée par J. B. Goodenough et al. [48]. Il est nécessaire que B ait un rayon ionique supérieur à 0,51 Å pour pouvoir garder une coordinence 6 et A doit avoir un rayon ionique supérieur à 0,9 Å pour garder sa coordinence de 12. Le tableau II.2 présente ces différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .

Tableau II. 1: Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .

Structure pérovskite				
$t < 0,75$	$0,75 < t < 0,96$	$0,96 < t < 0,99$	$0,99 < t < 1,06$	$t > 1,06$
Ilménite	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Hexagonale

II.2.4. Propriétés optiques

Les pérovskites hybrides réunissent en leur sein des propriétés usuellement trouvées dans plusieurs matériaux différents mais jamais réunies dans le même matériau. La structure de bandes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ montre un gap se situant à 1,60 eV, bien placé pour collecter les photons

provenant du soleil. Comme dans le cas du silicium, des orbitales p sont impliquées dans les bandes de conduction et de valence. Contrairement au cas du silicium qui est un semi-conducteur de gap indirect, le gap de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est direct, assurant une absorption des photons beaucoup plus efficace. La propriété la plus remarquable, qui est un avantage décisif par rapport aux semi-conducteurs organiques, est sans doute l'existence de grandes longueurs de diffusion des électrons et des trous, de l'ordre du micromètre [49-54]. Dans ce cristal au niveau des propriétés optiques, la séparation des électrons et des trous se fait facilement. L'énergie de liaison des excitons liées par interaction coulombienne est très faible à température ambiante. Elle est de l'ordre de quelques meV ce qui est beaucoup plus petit que l'énergie thermique dont la valeur est de 25 meV à 300 °K, à cause de l'écrantage diélectrique de l'interaction coulombienne dû à la présence de la partie organique [55].

II.2.5. Propriétés électriques

En plus de ses excellentes propriétés d'absorption, le matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ possède un caractère ambipolaire car il est capable de conduire aussi bien les électrons que les trous. Les paires électrons et trous photo-générés par $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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 [56]. Ainsi la majorité des excitons (électrons et trous) se dissocient en porteurs de charge à température ambiante. La faible masse effective de ces porteurs de charges leur confère des mobilités élevées allant de 7,5 à 12,5 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons [57] et de 66 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les trous [58]. 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 semi-conducteur de gap direct, pour lequel la recombinaison Auger est faible par rapport aux transitions radiatives [59]. 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 grand est le nombre d'électrons et de trous qui atteignent les électrodes situées de part et d'autre de l'absorbeur pour créer un courant électrique dans la cellule photovoltaïque. La longueur de diffusion des porteurs de charges est de 100 nm pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et de 1 μm pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [60] par rapport à 10-20 nm dans le cas des matériaux organiques. Par ailleurs, les pérovskites sont très tolérantes aux défauts ponctuels grâce à la nature anti-liante de leur orbitale de valence [61-63]. Les défauts intrinsèques tels que les lacunes et les joints de grains, créent seulement des pièges de niveau peu profond dans

la bande interdite (typiquement 0,05 eV au-dessus de la bande de valence ou en-dessous de la bande de conduction), et n'agissent pas comme centre de recombinaison comme démontré par des calculs théoriques [64].

II.3. Applications

Hormis le domaine du photovoltaïque, les pérovskites trouvent une large application dans l'électronique moderne à cause de leur forte permittivité diélectrique, de leur coefficient piézoélectrique élevé, de leur ferroélectricité, de leur semi-conductivité, de leur activité catalytique et de leur thermoélectricité. Ces propriétés se prêtent à de nombreuses applications technologiques dont les guides d'ondes optiques, les sondes à oxygène à haute température, les dispositifs d'onde acoustique de surface, les mémoires dynamiques à accès sélectif, les doubleurs de fréquence, les matériaux piézoélectriques déclencheurs, les diodes électroluminescentes et les condensateurs high-K. Dans le domaine de l'optoélectronique, elles sont utilisées en tant que diélectrique pour la fabrication des condensateurs multicouches, des thermistances, des transducteurs, et aussi en tant que capacité intégrée dans le circuit CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) pour gagner en compacité dans les téléphones mobiles. Nous avons également leur utilisation dans les microsystèmes résonants pour scanners optiques, résonateur acoustique pour les communications. Elles sont aussi sollicitées dans la fabrication des capteurs infrarouges pour caméras nocturnes ou encore mémoires de stockage non volatiles, mais aussi dans les appareils à microondes, et les manomètres. Ces oxydes à structure pérovskite sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux. Le tableau II.2 donne quelques applications des pérovskites en dehors du photovoltaïque.

Tableau II. 2: Quelques applications des matériaux pérovskites.

Quelques applications des matériaux pérovskites	
Propriétés	Applications
Pyroélectricité	Détecteurs thermiques Imageurs IR
Piézoélectricité	Directe Déformation Champ électrique: Générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz, briquets) Capteurs (accéléromètres, imageurs IR, télécommande, microphones, hydrophones)
	Inverse Déformation: Transducteurs ultrasonores de puissance (Nettoyage ultrasonore, projecteur-sonar en acoustique sous-marine) Actuateurs ; Moteurs piézoélectriques (ultrasonore) Imprimante jet d'encre
	Mixte Capteur sonar; Filtres électromécaniques
Ferroélectricité	Condensateurs ; Déphaseurs HF ; Filtres ultrasonores Transducteurs ultrasonores ; Mémoires non volatiles Diodes optiques ; Doubleurs ; Modulateurs
Antiferroélectricité	Transducteurs ; Condensateurs de stockage d'énergie

II.4. Techniques expérimentales standards de dépôts

L'élaboration des couches minces est une étape décisive en ce sens que les propriétés physiques et optoélectroniques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaborations peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode physique et la méthode chimique.

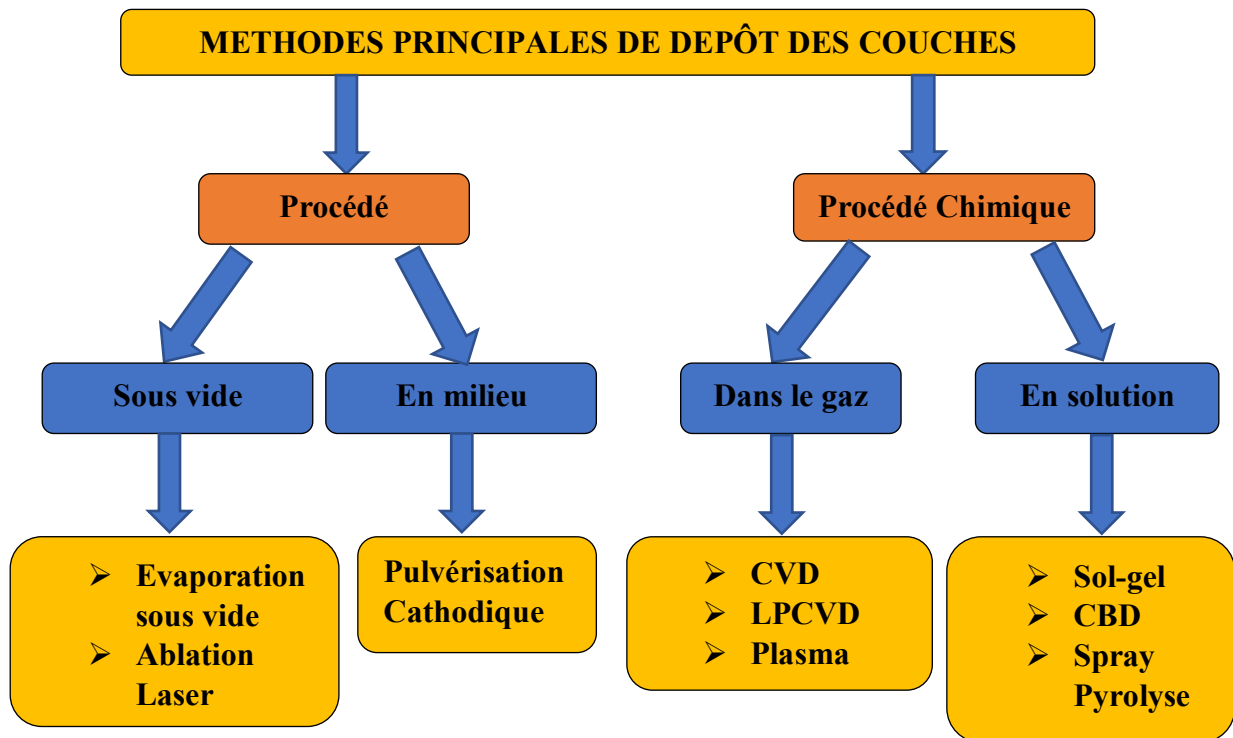


Figure II. 3: Différentes méthode d'élaboration des films minces.

II.4.1. Procédés de dépôt physique

II.4.1.1. Evaporation sous vide

La méthode d'évaporation sous vide consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur du substrat à recouvrir et une couche se forme sur le substrat. La vitesse de dépôt de la couche sur le substrat dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat et du coefficient d'adhérence des espèces évaporées sur le substrat [65-69].

Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse, les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [70]. La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut-être réalisée de plusieurs façons qui sont choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. Elle se fait à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou encore à l'aide d'un laser [70].

II.4.1.2. Ablation laser

L'ablation laser est une technique qui a été proposée par l'équipe de Belle Core et rapidement appliquée par d'autres groupes [71]. Il s'agit d'une évaporation sous vide. Un faisceau laser de grande puissance est envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules de haute énergie cinétique sur un substrat. Un avantage considérable de la méthode d'ablation laser est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions. L'ablation se produit sur une surface de quelques millimètres carrés. Il doit y avoir une compatibilité entre la longueur d'onde du laser et la bande d'absorption du matériau à évaporer [72].

II.4.1.3. Pulvérisation cathodique

C'est une technique qui est fréquemment utilisée pour produire les couches minces à l'aide d'un courant continu (DC) ou de radiofréquence (RF). La technique utilise le plasma formé par l'argon et l'oxygène. La pulvérisation peut être défini comme un processus au cours duquel on a l'éjection d'atomes superficiels d'une cible appelée cathode. Suite à sa collision avec d'autres atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Elle présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer des films minces sur toutes sortes de substrat.

II.4.2. Méthodes de dépôt chimique

Les procédés qui utilisent comme matériaux de base, les gaz, les liquides évaporés et solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition).

Les techniques de dépôts chimiques en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser. Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu, tels que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD

classique [73]. Par exemple ; l'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD qui permet des dépôts à basse pression. Ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses. HPCVD contrairement à LPCVD est réalisé à haute pression. Quant à APCVD elle est réalisée à pression atmosphérique. A côté de cela la présence d'un plasma a introduit les procédés PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses. Ceci augmente la qualité et la vitesse de dépôt [73]. La technique PJCVD correspond à un jet de plasma. En plus, la nature des produits volatilisé à donner lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [74].

II.4.2.1. Méthodes Sol-gel

La méthode de dépôt par voie Sol-gel est une technique employant des solutions comme précurseurs. Elle présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse. C'est une technique qui ne nécessite pas d'équipement lourds et s'effectue sans vide. Le principe du procédé Sol-gel, abréviation de « Solution-gélification » repose sur une succession de réaction d'hydrolyse-condensation, a température modérée proche de l'ambient [75]. La solution de départ est constituée en général d'un ou des précurseur(s) et d'un solvant. Elle est constituée de plusieurs techniques dont le Spin-Coating, du Dip-Coating, la méthode Scilla, etc.

II.4.2.1.1. Spin-Coating

Le Spin-Coating ou encore centrifugation est une technique qui consiste à élaborer des films minces par centrifugation d'une solution déposée en excès sur un substrat en rotation. Elle est facile à mettre en œuvre. D'excellent résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 avec des dépenses modérées. La méthode de spin-coating peut être décomposée en quatre étapes schématisées sur la Figure II.4.

Les différentes étapes du procédé sont le dépôt de la solution sur le substrat, la mise en marche du spin-coater entraînant la rotation du substrat suivi de l'accélération (étape transitoire) qui permet l'écoulement de la solution vers l'extérieur du substrat, la rotation à vitesse angulaire constante permettant l'éjection de l'excès de solution sous forme de gouttelette et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme et l'évaporation des solvants les plus volatils qui fait baisser davantage l'épaisseur du film déposé et cristalliser les couches minces. Généralement

la plaque chauffante est utilisée pour cette dernière étape afin de faire le recuit des couches minces.

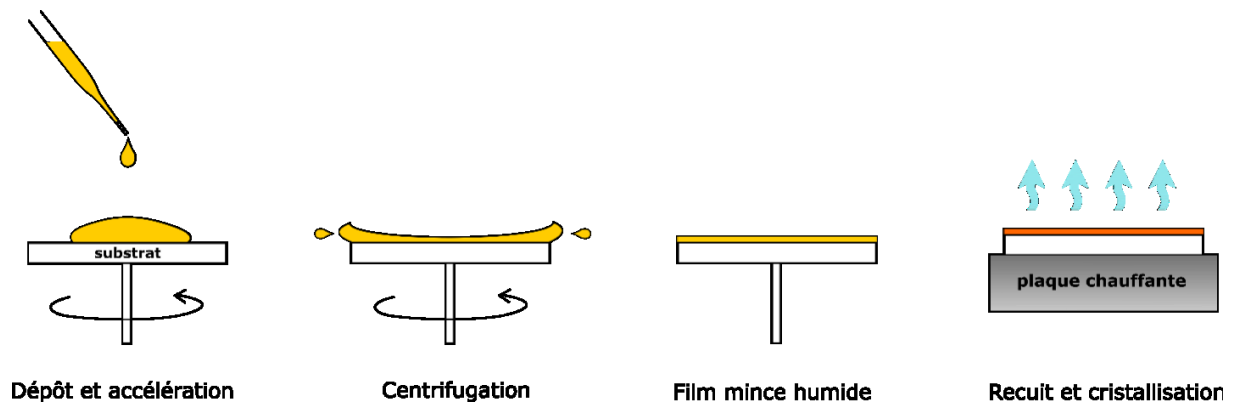


Figure II. 4: image des différentes étapes de la préparation des couches minces selon la méthode de spin-coating [76].

II.4.2.1.2. Dip-Coating

La méthode de Dip-coating est le fait d'immerger le substrat dans une solution de précurseurs préalablement préparée et de la retirer dans les conditions très contrôlées et stables. On obtient un film d'épaisseur régulière, lors du retrait (remontée) pendant que le liquide s'écoule sur le substrat. A la fin de l'écoulement de la solution, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. Le processus est représenté sur la Figure II.5.

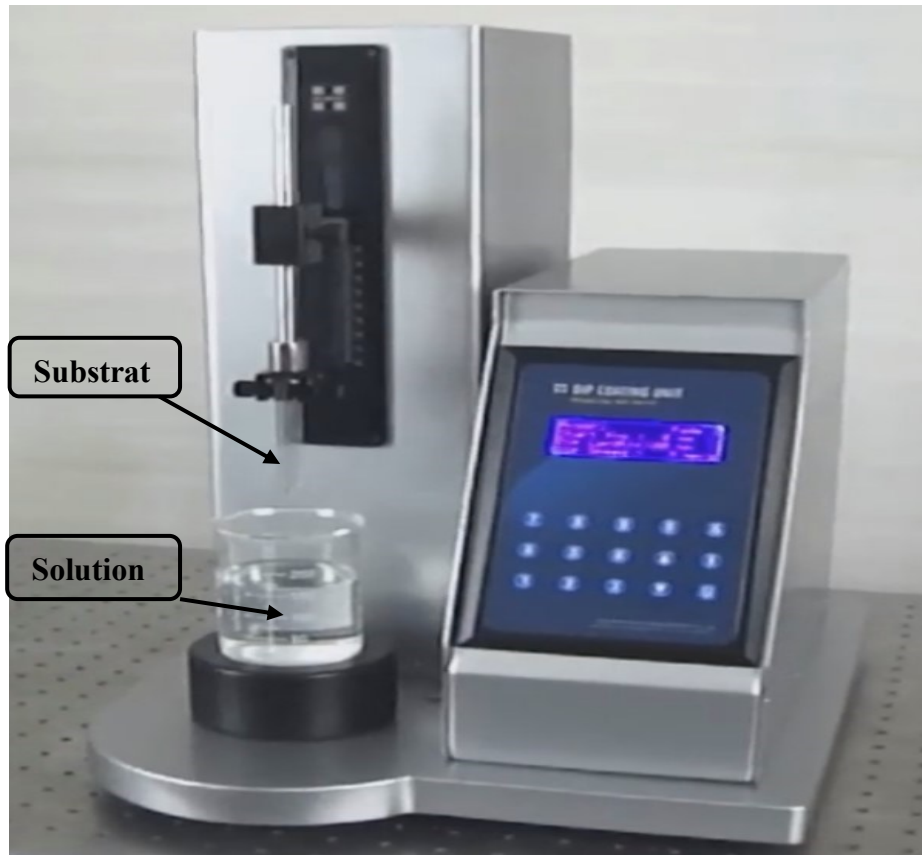


Figure II. 5: *Appareil de Dip-coating [77].*

Pour mieux comprendre, la Figure II.6 a été réalisé pour mettre en exergue les différentes étapes de la méthode.

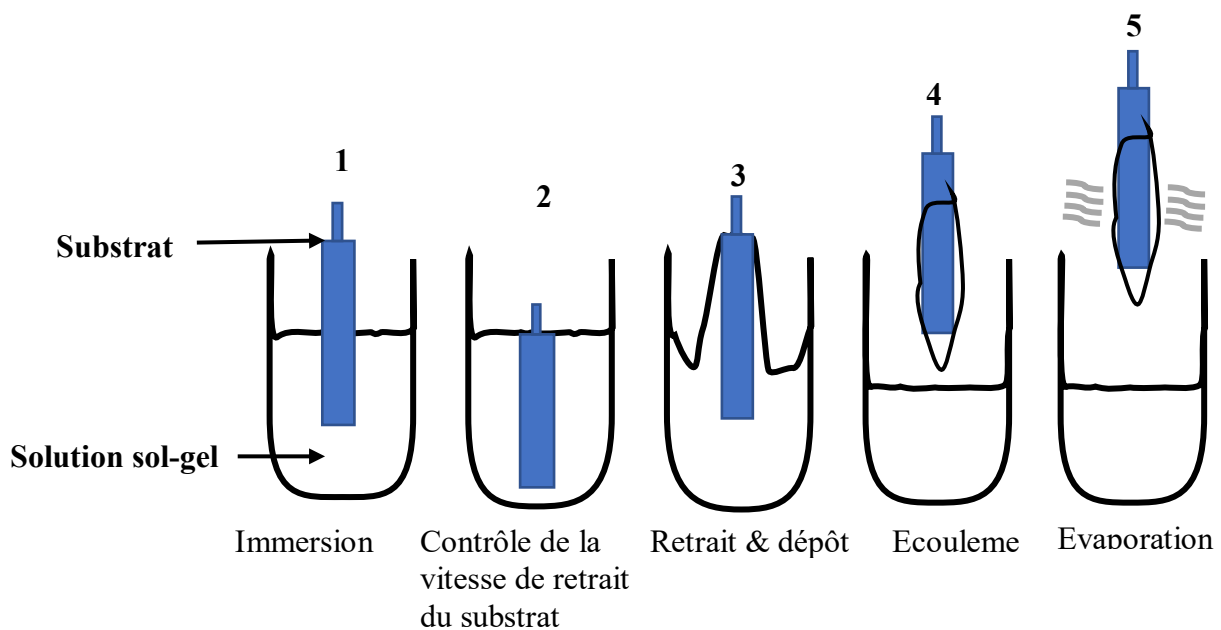


Figure II. 6: *Différentes étapes du dépôt de films minces par la méthode de Dip-Coating.*

II.4.2.2. Spray pyrolyse

Une solution de différents réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet d'activer la réaction chimique entre les composés réactifs [78]. L'expérience peut être réalisée à l'air ou peut être réalisée dans une enceinte sous vide. Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [79], dans des conditions instables, provoque le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont pour conséquences des changements de la taille et de la composition de gouttelette. Le point auquel ces changements ont lieu dépend de la géométrie de l'équipement, de la nature du gaz vecteur et de son écoulement, de la solution et du profil de la température entre l'atomiseur et le substrat. La Figure II.7 montre une illustration de la technique de Spray Pyrolyse.

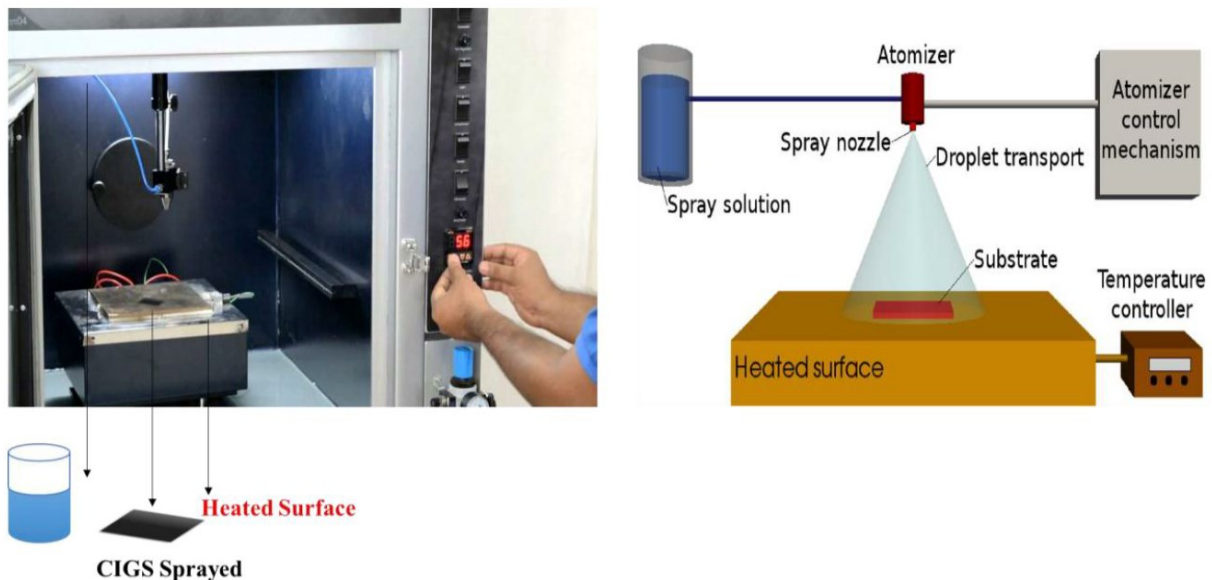


Figure II. 7: Représentation de la méthode de Spray Pyrolyse [80].

II.5. Techniques de caractérisations des couches minces

II.5.1. Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X est une technique de caractérisation très importante pour la détermination de la structure cristalline des échantillons de couches minces ainsi que leurs cristallinités. Elle est une méthode cristallographique efficace pour déterminer les différentes phases cristallines des films minces analysés. Les données collectées sont présentées sous forme de spectre appelées spectre de diffractions des rayons X. C'est une méthode d'analyse classique

qui repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée.

Lorsque le faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur un matériau, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. L'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques de la matière doit avoir lieu sous un angle particulier pour que la diffraction des rayons-X soit une entité mesurable. Comme illustré sur la Figure II.8, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur sous forme de spectres de diffraction.

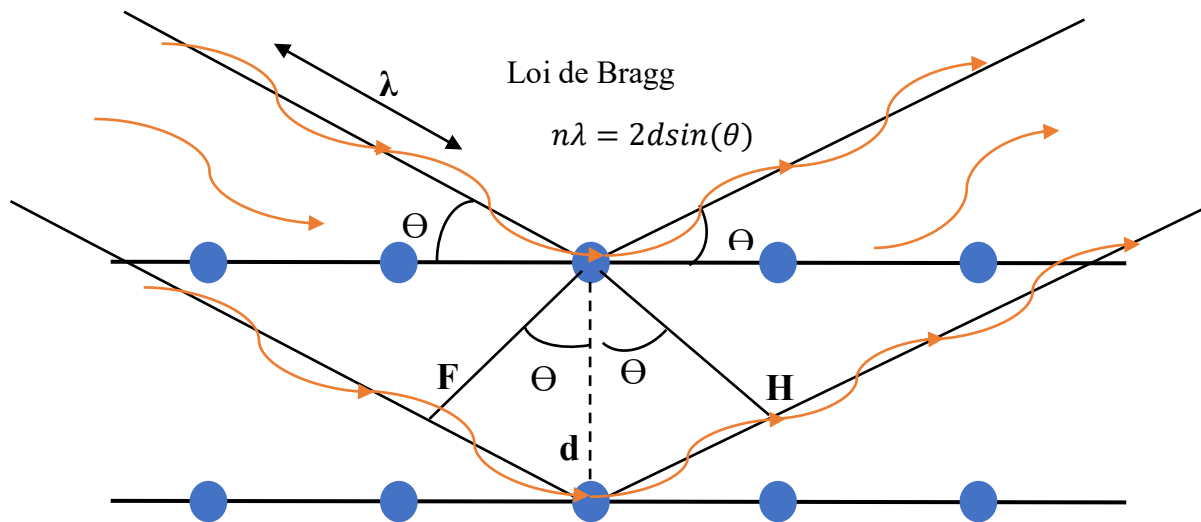


Figure II. 8: Illustration des familles de plans dans les conditions de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [81] :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (II.3)$$

Où θ : Moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente et une famille de plan hkl , d_{hkl} est la distance réticulaire, λ est la longueur d'onde des rayons-X incident et n le nombre entier appelé ordre d'interférence.

Le diffractomètre est constitué de trois parties essentielles. La source de rayonnement qui est un tube à rayons X, le porte échantillon et le système de détection.

II.5.1.1. Appareillage et fonctionnement

Dans le cadre de la diffraction des rayons-X, le diffractomètre envoie un faisceau de rayon-X de longueur d'onde $\lambda = 0.54\text{\AA}$ sur l'échantillon. Un balayage des angles est effectué. Lorsqu'un angle Θ correspondant à la famille de plan (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée.

Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur une méthode dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (hkl) en position de Bragg est identique à tout autre famille (hkl) [82]. C'est de cette façon qu'on construit une banque de données d'échantillons de référence JCPDS [83-85]. Une fois le composé est identifié, on vérifie s'il a une orientation cristallographique préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celle de l'échantillon de référence. Le diffractogramme est un enregistrement des intensités diffractées en fonction de l'angle 2Θ (angle orienté entre le rayonnement incident et le rayonnement diffracté). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des grains, les contraintes ainsi que les orientations cristallographiques préférentielles [86]. La Figure II.9 donne la représentation du diffractomètre Rigaku.

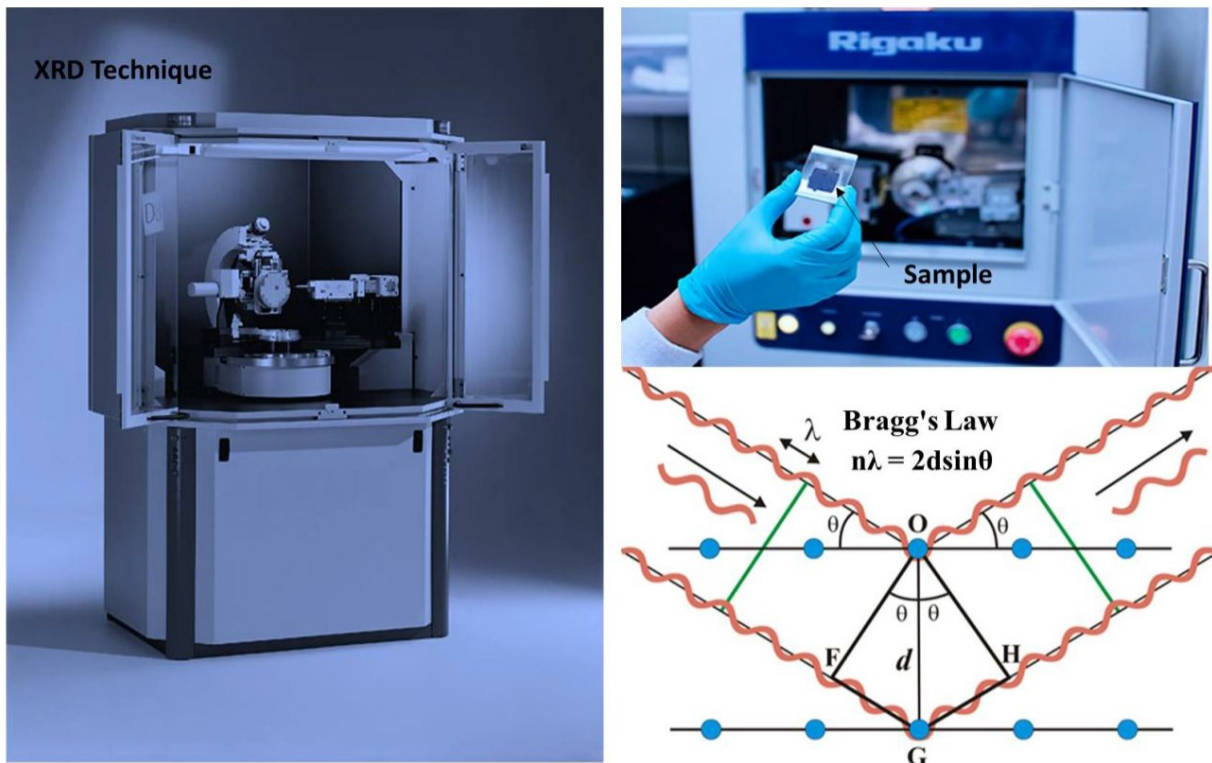


Figure II. 9: Exemple de représentation de diffractomètre [80].

II.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique est caractérisée par un effet de relief de l'image pour obtenir des images de la surface des échantillons. L'appareil est constitué d'une source d'électrons, dont l'énergie primaire est choisie entre quelques keV et 50 keV, et focalisée sur l'échantillon [87]. Un spectromètre associé à un ordinateur collecte les photons X et permet de traiter les données.

II.5.2.1. Diffusion des électrons

II.5.2.1.1. Electron secondaire

Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Quand il interagit avec les électrons d'un atome, il ressort avec perte d'énergie. Un électron secondaire est émis, l'atome est ionisé. C'est le processus de diffusion inélastique. L'électron primaire peut aussi subir une interaction inélastique avec un électron libre entre deux plans atomiques d'un matériau cristallin à analyser. La détection de ces électrons fournit une information sur la topographie de l'échantillon. L'analyse de ces électrons permet d'obtenir une image caractéristique de la surface. Ces électrons représentent un bon outil pour l'observation des contours, de la morphologie de l'échantillon.

II.5.2.1.2. Electron rétrodiffusé

Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Il ressort sans perte d'énergie, en gardant son énergie cinétique et sa quantité de mouvement. Il a subi une interaction coulombienne avec les atomes "diffuseurs". C'est le processus d'interaction ou diffusion élastique. L'électron incident est rétrodiffusé élastiquement. Les centres diffuseurs qui induisent dans leur environnement un champ électrique très intense peuvent faire changer la direction des électrons allant jusqu'à 180°. Plus le numéro atomique de l'atome est élevé, plus le signal est intense et plus la zone de l'image est claire. L'image obtenue est donc fonction de la composition chimique de l'échantillon.

II.5.2.1.3. Détecteur Everhart-Thornley

Ce détecteur est entouré, pour sa partie récoltante, d'une cage électrique attirant les électrons considérés [88]. On collecte les électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection des électrons secondaires est primordiale et c'est cette détection qui permet d'obtenir une image en « relief » avec un microscope électronique à balayage (MEB) [89].

II.5.2.2. Principes de fonctionnement

L'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Le MEB fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon. Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface. Ces électrons sont détectés dans des détecteurs. Une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface. La topographie de surface de l'échantillon est ainsi obtenue. Les images MEB sont obtenues à l'aide du microscope électronique présenté sur la Figure II.10.

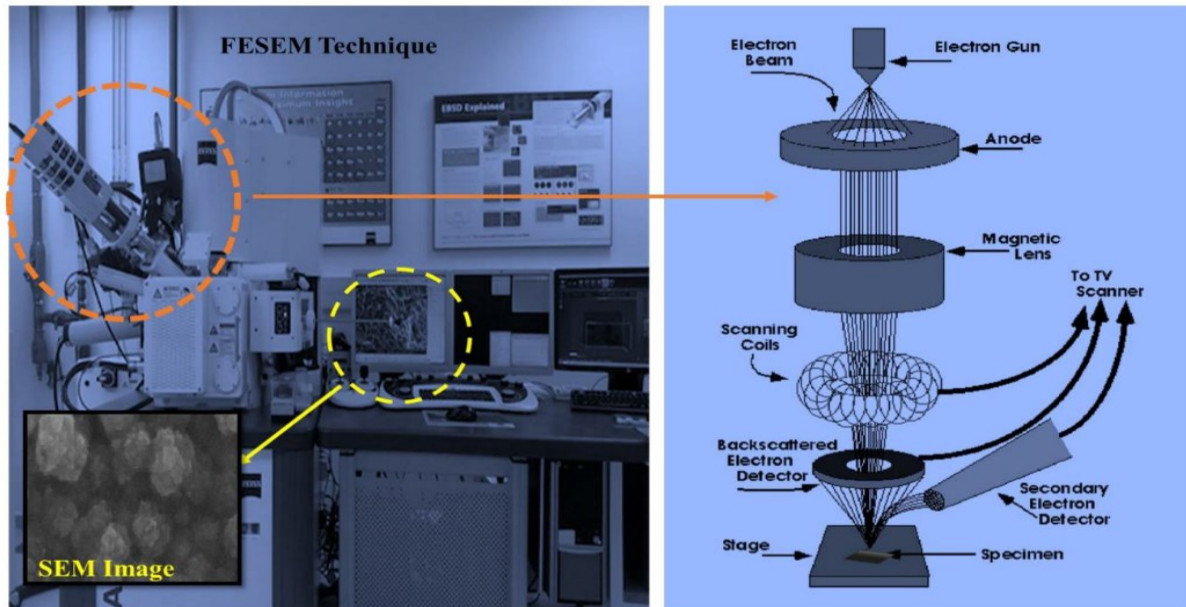


Figure II. 10: Image du microscope électronique à balayage et à émission de champ (FESEM) [80].

II.5.3. Spectroscopie de rayons-X à Dispersion d'Énergie (EDS)

La spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie également appelée EDS ou encore EDX est une technique de caractérisation puissante qui permet d'analyser la composition élémentaire d'un échantillon. Le principe de fonctionnement de l'EDS repose sur sa capacité de rayonnement électromagnétique à haute énergie (rayons-X) à éjecter les électrons de couches profondes d'un atome [90]. Le principe est aussi connu sous le nom de loi de Moseley, qui a déterminé qu'il y avait une corrélation directe entre la fréquence de la lumière émise et le numéro atomique de l'atome [91]. En effet, les électrons éjectés laissent derrière eux des trous que d'autres électrons de plus grande énergie (électrons plus proches de la périphérie de l'atome) peuvent remplir et libérer de l'énergie en se détendant. L'énergie libérée au cours de ce processus de relaxation est unique à chaque élément du tableau de classification périodique [92]. Le bombardement d'un échantillon avec des rayons-X de haute énergie peut donc être utilisé pour identifier les éléments présents, ainsi que la proportion dans laquelle ils sont présents.

Un exemple du fonctionnement de l'EDS est représenté sur la Figure II.11. Les lettres K, L et M représentent les couches ou niveaux d'énergie occupés par les électrons d'un atome (K est la couche la plus proche du noyau) tandis que α et β indiquent les transitions. Les relaxations

de M vers L ou de L vers K sont qualifiées de transition L_{α} ou K_{α} respectivement. Le passage direct de M vers K est appelé transition K_{β} .

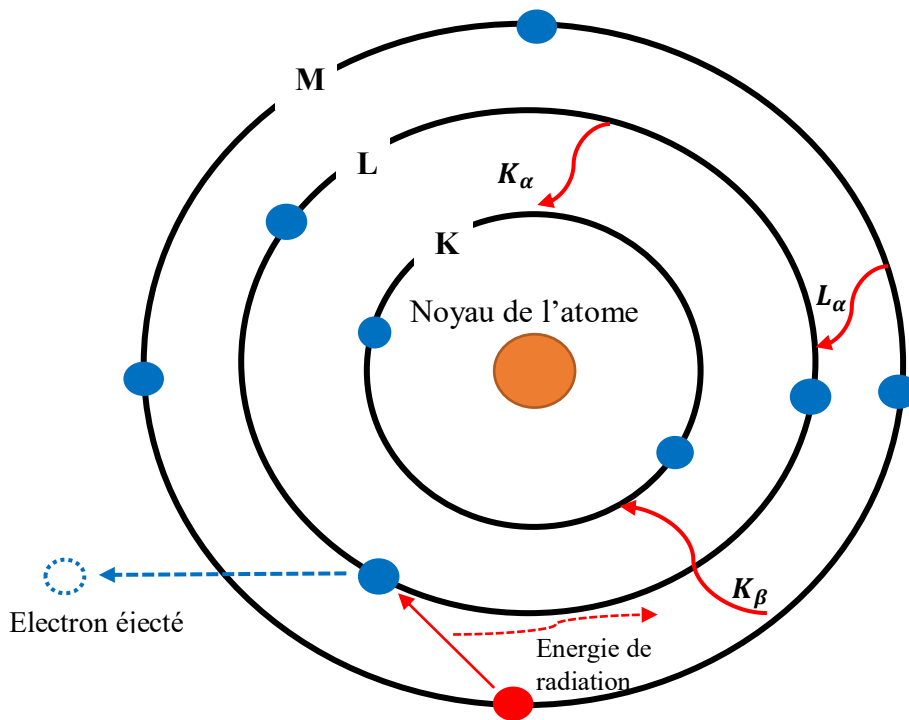


Figure II. 11: Principe de fonctionnement de l'EDS.

L'EDS fonctionne avec une série de trois parties principales. Un émetteur, un collecteur et un analyseur. Ces éléments sont généralement montés sur un microscope électronique tels que le MEB ou le TEM. Les données sont représentées sous forme de spectre avec l'énergie en KeV en abscisse et l'intensité en ordonné. L'emplacement des pics sur l'axe des abscisses est converti en atomes que les changements d'énergie représentent par un programme informatique. La Figure II.12 montre une illustration.

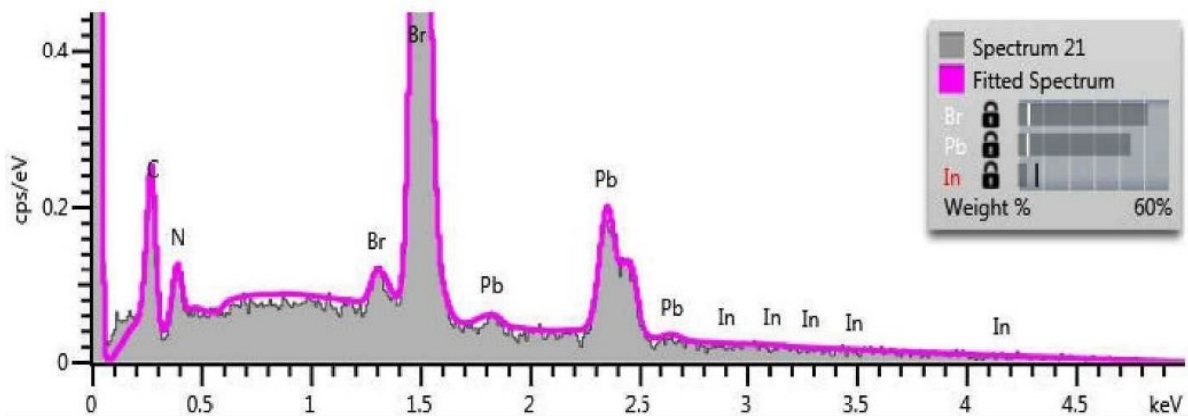


Figure II. 12: Schéma représentatif d'un spectre EDS [93].

II.5.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (en anglais Atomic Force Microscopic) AFM est une technique d'analyse qui permet de visualiser les atomes à la surface d'un échantillon cristallin, sous vide ou dans l'air. L'AFM fonctionne également en milieu liquide. Dans le domaine du photovoltaïque, la microscopie à force atomique est principalement utilisée pour obtenir la topographie et donc la rugosité des échantillons élaborés. Il faut noter que l'étude de la rugosité des échantillons est importante pour mieux comprendre l'absorptivité et même les possibles recombinaisons des excitons (paires électron-trous). En effet, l'absorptivité augmente avec la rugosité de l'échantillon. Mais lorsque la rugosité est trop prononcée, il apparaît l'effet pervers de recombinaison des paires électron-trous et l'augmentation de l'épaisseur des couches de contact arrière et de transport qui est déposée au-dessus.

Par ses capacités, le microscope à force atomique s'est imposé au carrefour de la biologie, de la chimie et de la physique comme un outil indispensable au développement des nanosciences [94].

Le principe consiste à amener, soit au contact de la surface à étudier, soit à une distance de quelques Angström (\AA). Une pointe dont l'extrémité a un rayon de quelques nanomètres (nm), balaye ligne par ligne la topographie de cette surface en évitant de la déformation. La déflexion de la pointe appelée cantilever, provoquée par une aspérité entraîne une rétroaction pour maintenir constante la distance et donc la force d'interaction entre l'échantillon et la pointe [95]. Lors du balayage de la surface de la pointe, l'image topographique est collectée.

II.5.5. Absorption UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation qui mesure la quantité de longueur d'onde discrète de lumière UV ou visible qui sont absorbées ou transmises à travers un échantillon de référence ou à blanc. La lumière incidente envoyée sur l'échantillon est influencée par la composition de celui-ci, ce qui fournit des informations sur ce qu'il y a dans l'échantillon et à quelle concentration. Une quantité spécifique d'énergie est nécessaire pour mettre les électrons dans un état d'énergie plus élevé. C'est pourquoi l'absorption de la lumière se produit pour différentes longueurs d'onde dans différentes substances.

Bien qu'il existe de nombreuses variantes du spectromètres UV-visible et pour mieux comprendre le fonctionnement d'un spectromètre UV-visible, voyons les principaux composants qu'ils ont en commun, illustrés sur la Figure II.13:

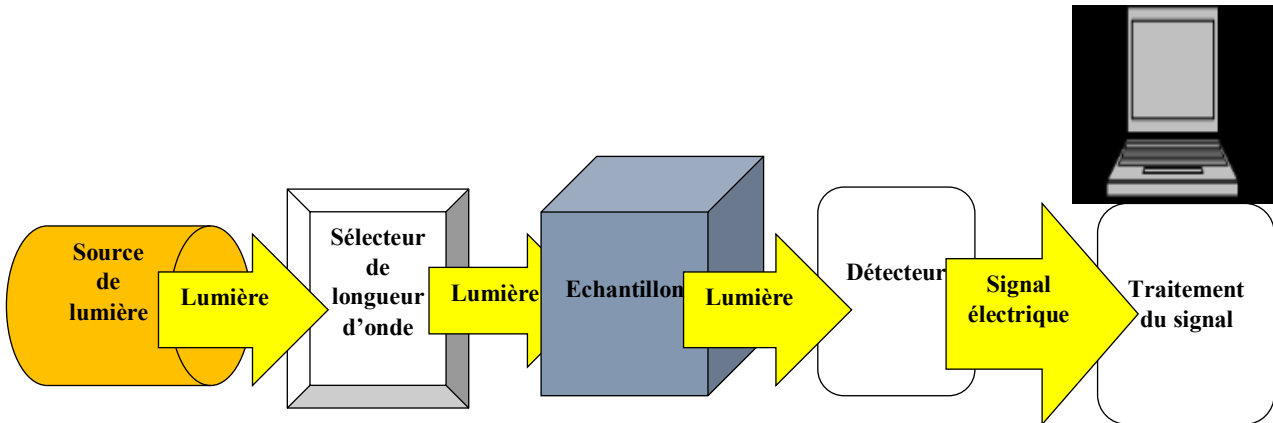


Figure II. 13: Image donnant les éléments constitutifs du spectromètre UV-visible.

Les informations de spectroscopie UV-visible peuvent être présentées sous la forme d'une bande d'absorbance, de densité optique ou de transmission en fonction de la longueur d'onde. Cependant, les informations sont plus souvent présentées sous forme de graphique d'absorbance pour les couches absorbante sur l'axe des ordonnées et de longueur d'onde sur l'axe des abscisses. Ce graphique est généralement appelé spectre d'absorption. Connaissant l'intensité de la lumière (I_0) qui arrive sur l'échantillon et l'intensité (I) après la traversé de l'échantillon, l'absorbance (A) peut être obtenue à l'aide de la relation II.4.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (II.4)$$

Avec T : la transmittance de l'échantillon.

La Figure II.14 présente le spectre d'absorption d'une couche mince pérovskite (MAPbI_2Cl).

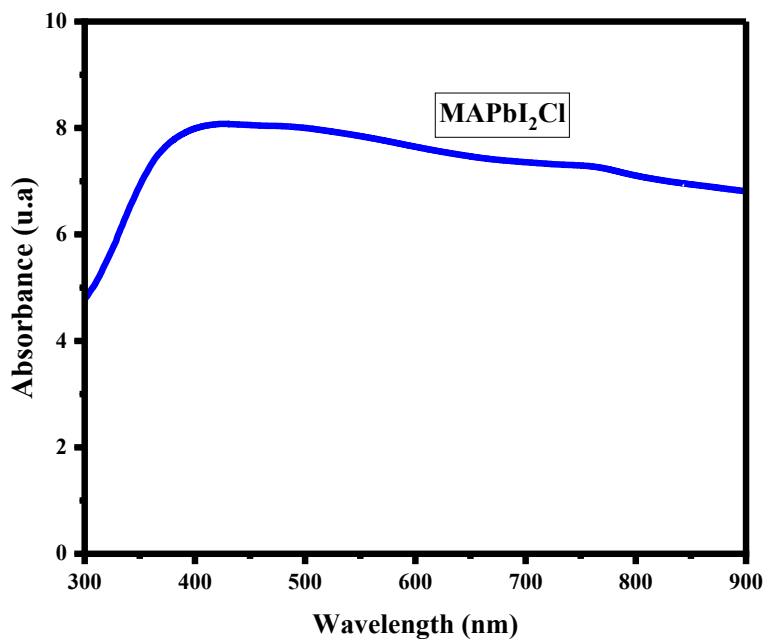


Figure II. 14: Représentation du spectre d'absorption de la couche mince MAPbI_2Cl .

II.5.6. Photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode non destructive pour caractériser les matériaux. Essentiellement, la lumière est dirigée sur un échantillon, où elle est absorbée et où un processus appelé photo-excitation peut se produire. La photo-excitation met le matériau (échantillon) dans un état électronique supérieur, et libère ensuite de l'énergie lumineuse lorsqu'il se détend et revient à un niveau d'énergie inférieur. L'émission de lumière par ce processus est la photoluminescence PL. Elle est donc bien adaptée pour la caractérisation des composés pouvant émettre de la lumière. La PL reste quand même importante dans la caractérisation des couches minces absorbante en ce sens qu'elle est un complément à l'absorption UV-visible des couches minces. Elle informe sur la manière dont les excitons se recombinent. Après l'absorption de la lumière de longueur d'onde λ , le processus de retour à l'équilibre se déroule. Ce retour à l'équilibre se traduit par la recombinaison des excitons qui produit de la photoluminescence.

La couche mince est placée sur le porte-échantillon du spectromètre de PL situé à la distance focale d'une lentille de focalisation. La couche mince est excitée avec une source laser continue HeCd à 325 nm dont la puissance est modulable [96,97]. La PL est récupérée et focalisée avec une lentille de collection. Dans le spectromètre, la PL est décomposée en ses composantes spectrales grâce au réseau comportant 150 traits/minute. L'intensité de la PL en fonction de la longueur d'onde est ensuite collectée par une caméra CCD (Charge Coupled Device) et enfin transmise à l'ordinateur couplé au spectromètre.

II.5.7. Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

La Microscopie Electronique à Transmission MET (TEM en anglais) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites. Elles doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. Il est aussi possible d'identifier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau d'électrons. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution du TEM n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

Le principe du TEM consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons. On utilise un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique. Dans le TEM, les électrons accélérés sont générés par un canon à électrons comprenant une source et un champ électrique produit par une différence de potentiel entre la source et l'anode. Le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon avec un contraste spatial résultant des différences locales de densité ou de composition chimique. Un détecteur permet d'obtenir une image de l'échantillon. Une image du TEM est représentée sur la figure II.15.

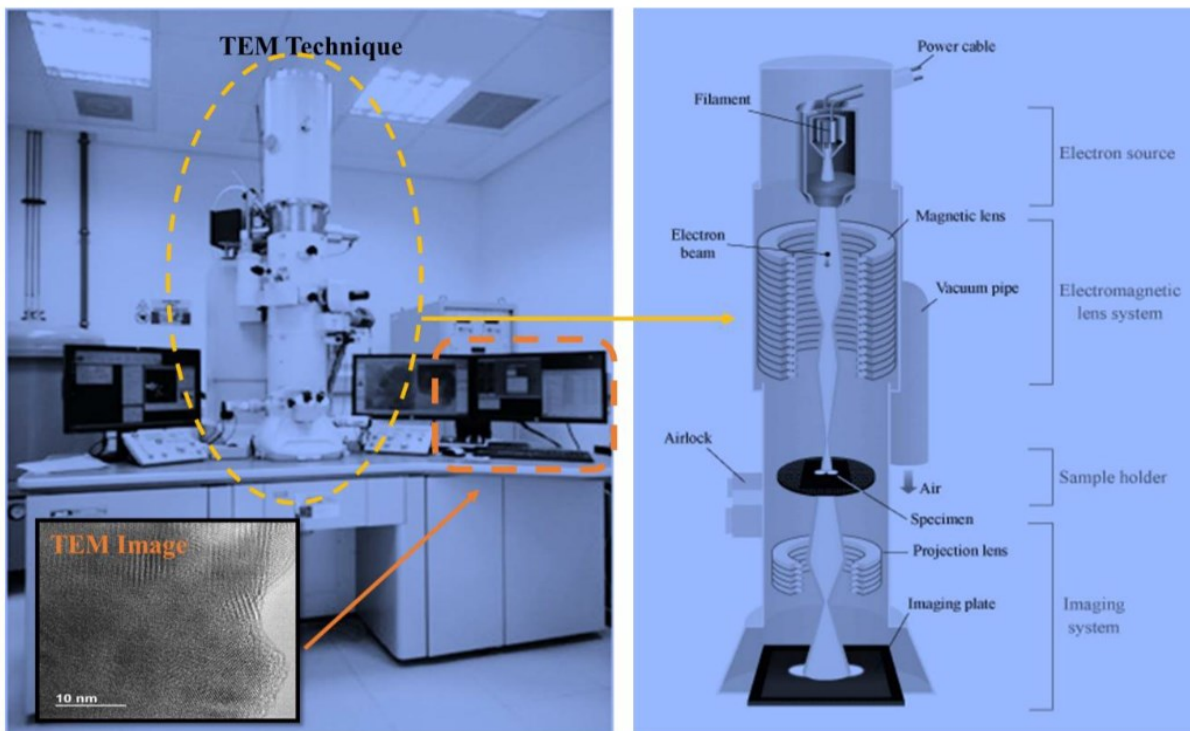


Figure II. 15: Image du microscope électronique à transmission (TEM) [80].

II.5.8. Spectroscopie Ramann

Le processus de diffusion Ramann se déclenche lorsque les photons incidents interagissent avec une molécule, entraînant une augmentation de son potentiel énergétique. La molécule passe à un niveau d'énergie vibratoire différent de son niveau de départ, produisant un photon d'énergie différente. La différence énergétique entre le photon exciteur et le photon diffusé est appelée la dérive Ramann. La majeure partie de la lumière diffusée aura la même intensité que le faisceau incident. Un petit pourcentage sera différent en raison des électrons excités qui ne se relâchent pas. Au lieu de se détendre à l'état fondamental, les électrons peuvent se détendre

à différents niveaux d'énergie provoqués par le mode de vibration des atomes dans la couche mince. La Figure II.16 présente le spectromètre Ramann.

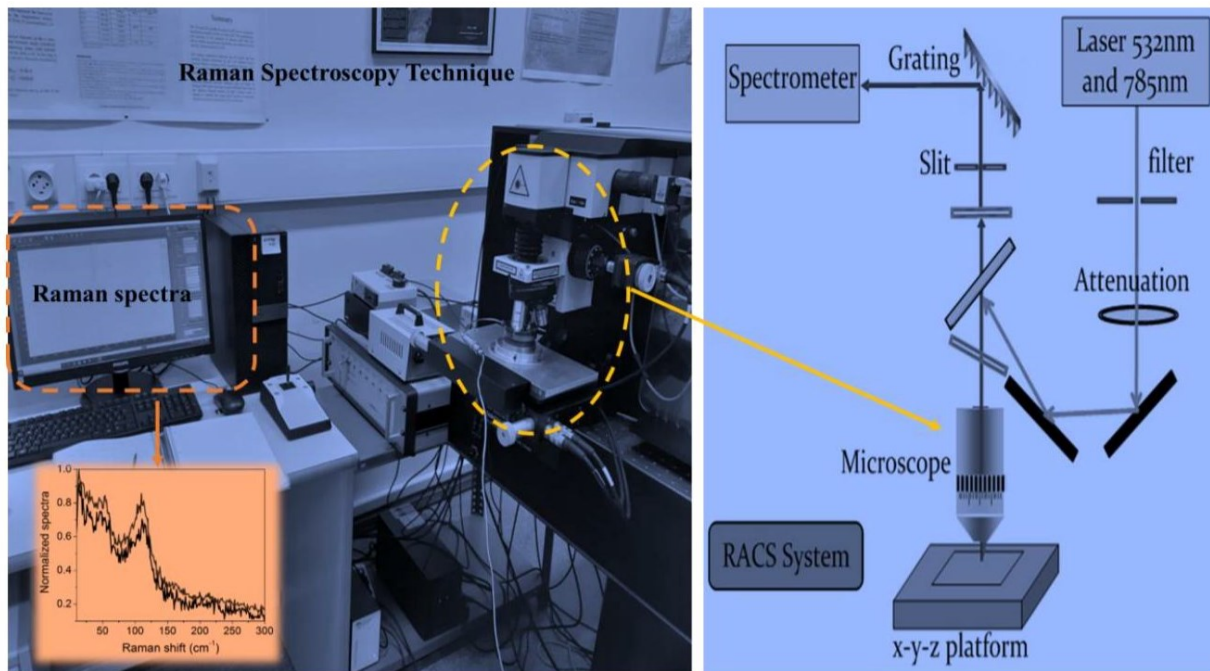


Figure II. 16: Représentation schématique de la spectroscopie Ramann [80].

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été question de mettre en lumière les méthodes standard de dépôt et de caractérisations des couches minces pérovskites. Plusieurs techniques de dépôt physiques et chimiques ont été explorées. Le XRD, le MEB, l'UV-visible, l'EDS, l'AFM, la PL, le TEM et la spectroscopie Ramann sont les techniques de caractérisations qui ont été également abordées dans le chapitre. Cette approche a permis de nous imprégner de ces méthodes afin d'avoir une référence pour mieux réussir le travail de recherche.

Références chapitre II

- [1] Martin, S. (2016). *Caractérisation électrique multi-échelle d'oxydes minces ferroélectriques* (Doctoral dissertation, Université de Lyon).
- [2] GERVAIS, F. (2015). *Films Minces Combinatoires De BiFeO₃–GaFeO₃ Déposés Par Ablation Laser Pulsée* (Doctoral dissertation, Université Paris Sud).
- [3] Khouni, H. (2017). *Modélisation et Simulation Numérique de Mélanges de Matériaux Diélectriques binaire et ternaire* (Doctoral dissertation, Université de M'sila).
- [4] Tesla, N., Curie, M., Einstein, A., & Diallo, M. Ils ont dit....
- [5] Lalla, K. (2018). *Caractérisation électromagnétique et élaboration des matériaux composites pour application à la miniaturisation des composants électroniques* (Doctoral dissertation).
- [6] Brahimi, A. (2022). *Élaboration et validation expérimentale de modèles prédictifs du comportement diélectrique des composites à base de titanate multi-phases en hyperfréquence* (Doctoral dissertation).
- [7] Chefra, M., Boudjerda, N. E., & Mahamdioua, N. E. (2020). *Elaboration et caractérisation structurale de quelques oxydes inorganiques pérovskites à base de lanthane LaBO₃ (B= Fe, Mn, Al et Ti)* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [8] Park, N. G., Grätzel, M., Miyasaka, T., Zhu, K., & Emery, K. (2016). Towards stable and commercially available perovskite solar cells. *Nature Energy*, 1(11), 1-8.
- [9] Numata, Y., Sanehira, Y., Ishikawa, R., Shirai, H., & Miyasaka, T. (2018). Thiocyanate containing two-dimensional cesium lead iodide perovskite, Cs₂PbI₂(SCN)₂: Characterization, photovoltaic application, and degradation mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(49), 42363-42371.
- [10] Bhati, M., & Rai, R. (2018). Commercialization of large-scale perovskite solar energy technology and scaling-up issues. In *Perovskite Photovoltaics* (pp. 387-445). Academic Press.
- [11] Li, Y. (2021). *Material Engineering for High Performance Perovskite Solar Cells* (Doctoral dissertation, UNSW Sydney).

-
- [12] Aranda Alonso, C. (2019). *Bulk and interfacial engineering to enhance photovoltaic properties of iodide and bromide perovskite solar cells* (Doctoral dissertation, Universitat Jaume I).
- [13] Bıyıklı, O. (2020). *Manufacturing and characterization of perovskite thin films using novel methods* (Doctoral dissertation, Izmir Institute of Technology (Turkey)).
- [14] Dong, Y., Zou, Y., Song, J., Song, X., & Zeng, H. (2017). Recent progress of metal halide perovskite photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(44), 11369-11394.
- [15] Zhang, J. (2022). *Development of High-performance Long-term Stable and Low-cost Flexible Perovskite Solar Cells* (Doctoral dissertation, University of Surrey).
- [16] Malinkiewicz, O. (2017). Low cost, efficient hybrid solar cells.
- [17] Hamukwaya, S. L., Hao, H., Zhao, Z., Dong, J., Zhong, T., Xing, J., ... & Mashingaidze, M. M. (2022). A Review of Recent Developments in Preparation Methods for Large-Area Perovskite Solar Cells. *Coatings* 2022, 12, 252.
- [18] Wang, D. (2018). *Interfacial engineering of perovskite solar cells: Towards all solution processed perovskite-organic tandem solar cells* (Doctoral dissertation, UNSW Sydney).
- [19] Kim, J. (2018). Transient optical studies of carrier dynamics in perovskite solar cells.
- [20] Jonathan, L., Diguna, L. J., Samy, O., Muqoyyanah, M., Abu Bakar, S., Birowosuto, M. D., & El Moutaouakil, A. (2022). Hybrid organic–inorganic perovskite halide materials for photovoltaics towards their commercialization. *Polymers*, 14(5), 1059.
- [21] Rephaeli, E., & Fan, S. (2009). Absorber and emitter for solar thermo-photovoltaic systems to achieve efficiency exceeding the Shockley-Queisser limit. *Optics express*, 17(17), 15145-15159.
- [22] Miller, O. D., Yablonovitch, E., & Kurtz, S. R. (2012). Strong internal and external luminescence as solar cells approach the Shockley–Queisser limit. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2(3), 303-311.
- [23] Mann, S. A., Grote, R. R., Osgood Jr, R. M., Alu, A., & Garnett, E. C. (2016). Opportunities and limitations for nanophotonic structures to exceed the Shockley–Queisser limit. *ACS nano*, 10(9), 8620-8631.

-
- [24] Xu, Y., Gong, T., & Munday, J. N. (2015). The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells. *Scientific reports*, 5(1), 13536.
- [25] Rao, A., & Friend, R. H. (2017). Harnessing singlet exciton fission to break the Shockley–Queisser limit. *Nature reviews materials*, 2(11), 1-12.
- [26] Ullah, S., Bouich, A., Ullah, H., Mari, B., & Mollar, M. (2020). Comparative study of binary cadmium sulfide (CdS) and tin disulfide (SnS₂) thin buffer layers. *Solar Energy*, 208, 637-642.
- [27] Kaelin, M., Rudmann, D., Kurdesau, F., Zogg, H., Meyer, T., & Tiwari, A. N. (2005). Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. *Thin Solid Films*, 480, 486-490.
- [28] Hala DEHAIMI, D. T. Etude ab initio des propriétés électronique et magnétique de la pérovskite TmMnO₃.
- [29] Necira, Z. (2018). *Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb (Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})$ $1/2\text{O}_3\text{-}z\text{Pb (Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})$ $1/2\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM)* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA).
- [30] Guesmia Kaouthar, S. A. Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite XFeO₃ Dopés.
- [31] Sayah Yamina, Z. N. Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte Bi_{1-x}M_xFeO₃ (M= Na).
- [32] TRIA, B. Effet de pression sur la structure de bande de la pérovskite PbTiO₃: Calcul DFT.
- [33] Roukos, R. (2015). *Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite: cas du système $(1-x) \text{NaO}, 5\text{BiO}, 5\text{TiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$* (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).
- [34] Aouragh, C. Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite PbZrO₃.
- [35] Bedjaoui Habiba, D. N. Synthèse et caractérisation physico-chimique d'oxyde mixte de type pérovskite.
- [36] BOURSON, P. P., GOUTAUDIER, P. C., HAJJI, P. L., SAYOURI, P. S., MASAIF, P. N., AILLERIE, P. M., ... & ABDI, P. F. Synthèse Synthèse et Caractérisation des et

Caractérisation des Matériaux PT Matériaux PT: Mg et LN: Mg et LN: Mg et LN: Mg/Ho en: Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines vue de Fabrication de Fibres Cristallines.

[37] Addala, S., & Halimi, O. (2015). Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl.

[38] Khalil, R. (2018). *Électrodépôt de ZnO en milieux liquides ioniques: études physico-chimiques des différentes étapes* (Doctoral dissertation, Sorbonne université).

[39] Youssef, A. H. (2020). *Ingénierie de la Symétrie Cristalline et de l'Ordre Polaire dans le Titanate de Strontium sous Contrainte* (Doctoral dissertation, Institut National de la Recherche Scientifique (Canada)).

[40] SOFIANE, I. (2015). *Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium* (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).

[41] NEFFAH, N. (2020). *Etude de l'effet de la température du dernier frittage sur les propriétés physiques du composé La_{0.6}Y_{0.1}Ba_{0.1}Sr_{0.2}MnO₃ élaboré par la méthode de réaction à l'état solide* (Doctoral dissertation, University of Jijel).

[42] Ahlem Ksouri, S. K. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES BaBi_{1-x}Fe_xO₃.

[43] Djamaa, R., Merrouche, A., & Mahamdioua, N. E. (2022). *Synthèse et étude structurale et microstructurale des orthoferrites de formule La_{0.8}Ln_{0.2}FeO₃; Ln = La, Sr, Na, Bi, et Sm pour dépollution environnementale* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).

[44] BOUDEA, W. (2020). *Les propriétés structurales et électroniques du chlorure pérovskite CsCdCl₃* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).

[45] Marlec, F. (2018). *Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide (Sr₂Ta₂O₇)_{100-x}(La₂Ti₂O₇)_x* (Doctoral dissertation, Université de Rennes).

[46] CHOUIAH, M. A. (2019). *Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites* (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).

-
- [47] Youcef, B. C. (2018). *Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe* (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).
- [48] Issaoui, F. (2012). *Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (A_{1-x}BO₃) et monocristaux (RMX₃)* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [49] Deleporte, E. (2017). Les pérovskites hybrides: des excitons sur mesure pour l'optoélectronique. *Photoniques*, (87), 40-43.
- [50] Lincot, D., & Guillemoles, J. F. (2007). Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe₂. *Reflète de la physique*, (5), 16-19.
- [51] Delhaye, C. (2009). *Spectroscopie Raman et microfluidique: application à la diffusion Raman exaltée de surface* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- [52] Diab, H. (2017). *Propriétés optiques des pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque* (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [53] Dally, P. (2019). *Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites: De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [54] Lemercier, T. (2020). *Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type PIN dans la perspective d'une application tandem* (Doctoral dissertation, Université Savoie Mont Blanc).
- [55] Roquelet, C. (2012). *Transfert d'énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine* (Doctoral dissertation, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan).
- [56] Ledee, F. (2018). *Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière* (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [57] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, « Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber», *Science*.342 .341 (2013)
- [58] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, «Analysis of Multivalley and Multibandgap Absorption and Enhancement of Free Carriers Related to Exciton Screening in Hybrid Perovskites», *J. Phys. Chem. C*, vol.118, pp.11566–11572 (2014)
-

-
- [59] Jha, A. Duan, H.-G. ; Tiwari, V. ; Nayak, P. K. ; Snaith, H. J. ; Thorwart, M.; Miller, «R. J. D. Direct observation of ultrafast exciton dissociation in lead iodide perovskite by 2D electronic spectroscopy», ACS Photonics vol. 5, pp.852–860. (2018).
- [60] C. S. Ponseca; Savenije, T. J. ; Abdellah, M.; Zheng, K. ; Yartsev, A. ; Pascher, T. ; Harlang, T. ; Chabera, P. ; Pullerits, T. ; Stepanov, A. ; Wolf, J.-p. ; Sundström, V. «Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination», J. Am. Chem. Soc. Vol. 136, 5189–5192. (2014)
- [61] D. B. Mitzi, «Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites», Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, vol.1, pp.1–12. (2001).
- [62] C. C. Stoumpos; C. D. Malliakas; M. G. Kanatzidis,«Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties», Inorganic Chemistry, vol.52, pp.9019–9038. (2013).
- [63] M. B. Johnston; L. M. Herz, «Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies», Accounts of Chemical Research, vol. 49, pp.146–154. (2016).
- [64] Mezouar, R. (2021). *Caractérisation physico-chimique et électrique des couches nanométriques du Nickel déposés sur Silicium (100) par évaporation thermique* (Doctoral dissertation).
- [65] Herissi, L. (2008). *Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc: Perfectionnement du système de dépôt. Mémoire de Magister, Université Larbi ben M'hidi-Oum el Bouaghi, 8(03).*
- [66] BOUBAAYA, R. (2007). *CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UN TRAITEMENT DE CONVERSION DE SURFACE D'UN ACIER CEMENTE ET REVETU DE FILMS DE CHROME* (Doctoral dissertation, University of M'sila).
- [67] Nadji, F. (2018). *Caractérisation des couches minces de Tin, Zno et TiO₂ par voie optique* (Doctoral dissertation).
- [68] Azizi, R. (2013). *L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'indium (In₂O₃) déposées par spray Ultrasonique* (Doctoral dissertation).
-

-
- [69] Hariech, S., & Aida, M. S. (2009). Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD).
- [70] Ayachi, M., & Ayad, F. R. (2012). *Elaboration par la méthode sol gel spin coating et caractérisations des couches minces de ZnO* (Doctoral dissertation).
- [71] Blodgett, K. B. (1939). Use of interference to extinguish reflection of light from glass. *Physical Review*, 55(4), 391.
- [72] Yamada, M., Sasaki, S., Nagahara, H., Fujiwara, A., Hasegawa, S., Yano, H., ... & Otake, H. (1999). Simulation of space weathering of planet-forming materials: Nanosecond pulse laser irradiation and proton implantation on olivine and pyroxene samples. *Earth, planets and space*, 51, 1255-1265.
- [73] Bahşi, Z. B., & Oral, A. Y. (2007). Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Optical Materials*, 29(6), 672-678.
- [74] Hass, G., Heaney, J. B., & Toft, A. R. (1979). Transparent electrically conducting thin films for spacecraft temperature control applications. *Applied Optics*, 18(10), 1488-1489.
- [75] LABED, S. (2020). *ELABORATION DE COUCHES MINCES DE ZnO PUR ET CO-DOPÉE BISMUTH-ÉTAIN PAR VOIE SOL-GEL* (Doctoral dissertation, University of Jijel).
- [76] Ledee, F. (2018). *Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière* (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [77] https://makeagif.com/gif/dip-coating-unit-i_qqTx
- [78] Devi, G. S., Subrahmanyam, V. B., Gadkari, S. C., & Gupta, S. K. (2006). NH₃ gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films. *Analytica Chimica Acta*, 568(1-2), 41-46.
- [79] Devi, G. S., Subrahmanyam, V. B., Gadkari, S. C., & Gupta, S. K. (2006). NH₃ gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films. *Analytica Chimica Acta*, 568(1-2), 41-46.
- [80] Bouich, A. (2021). *Study and characterization of hybrid perovskites and copper-indium-gallium selenide thin films for tandem solar cells* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [81] Elton, L. R. B., & Jackson, D. F. (1966). X-ray diffraction and the Bragg law. *American Journal of Physics*, 34(11), 1036-1038.
-

-
- [82] Reischig, P., King, A., Nervo, L., Viganó, N., Guilhem, Y., Palenstijn, W. J., ... & Ludwig, W. (2013). Advances in X-ray diffraction contrast tomography: flexibility in the setup geometry and application to multiphase materials. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2), 297-311.
- [83] Hebboul, Z., Taouti, M. B., & Benbental, D. Synthèse et caractérisation du composé Chloro-Iodate de Cadmium CdIO₃Cl (Synthesis and characterization of CdIO₃Cl compound).
- [84] Salmi, S., & Benchaabane, S. (2018). *Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO₃* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).
- [85] Chalmin, E. (2003). *Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur* (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [86] Zerig, A., & Benamor, R. (2015). Etude de procédé bain chimique et les réactions amenant au matériau CdS en couche minces.
- [87] Kenieche, D., & Guergouri, K. (2001). Contribution à l'étude théorique de la cathodoluminescence dans P-CdTe influence des différents paramètres physiques de surface et de volume.
- [88] Pignot-Paintrand, I., Monier, K., Voortman, L., Burdin, B., & Chauvin, J. P. Observations de différents échantillons en microscopie corrélative intégrée: fluorescence et microscopie électronique à balayage (iLSEM).
- [89] BASSEZ, M. P., Bortoluzzi, J., Malatrait, B., & Ribstein, L. Les microscopes électroniques.
- [90] Farge, Y. (1975). Le rayonnement synchrotron et ses applications diverses en physique, chimie et biologie. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C7), C7-17.
- [91] de Broglie, M. (1937). Le rôle et la valeur de la théorie et de l'expérience dans les progrès de la physique actuelle. *Travaux du IXe Congrès International de Philosophie*, 7, 10-14.
- [92] Nozard, H. (2019). Relaxation et cristallisation du verre mou de chalcogénure Ge₂Sb₂Te₅ après impact d'ions lourds à basse énergie.
- [93] Soro, D., Doumbia, Y., Sidibé, M., Marí, B., Touré, S., & Baneto, M. (2019). MAPb xx PEROVSKITE CRYSTALS DEPOSITION AND GROWTH ON FLUORINE DOPED TIN OXIDE COATED GLASS SUBSTRATES (FTO) BY SPIN COATING PROCESS FOR SOLAR CELLS.

[94] Giocondi, M. C., Milhiet, P. E., Lesniewska, E., & Le Grimellec, C. (2003). Microscopie à force atomique: de l'imagerie cellulaire à la manipulation moléculaire. *médecine/sciences*, 19(1), 92-99.

[95] Bouaoune Sara Guendouz Salima, S. D. (2015). *LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM)* (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).

[96] Netzel, C., Hoffmann, V., Tomm, J. W., Mahler, F., Einfeldt, S., & Weyers, M. (2020). Temperature-dependent charge carrier diffusion in $[000\ 1^-]$ direction of GaN determined by luminescence evaluation of buried InGaN quantum wells. *physica status solidi (b)*, 257(6), 2000016.

[97] Bodiou, L. (2007). *Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour nouveaux dispositifs électroluminescents* (Doctoral dissertation, Université de Caen).

**CHAPITRE III : TECHNIQUES
EXPERIMENTALES DE DEPOT ET DE
CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES
PEROVSKITES ELABOREES**

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, il est question de présenter les procédures expérimentales. La méthode de dépôt et les techniques de caractérisations utilisées seront présentées dans les moindres détails. Ainsi un point d'honneur sera donc mis sur la méthode de revêtement centrifuge appelé communément spin-coating en une étape et sur les techniques de caractérisations tels que le XRD, le MEB (ou SEM en anglais), l'EDS, l'AFM et l'absorption UV-visible. Des détails seront donnés sur la préparation des poudres, des solutions préparées pour l'élaboration des différentes couches minces pérovskites.

III.2. Matériels utilisés pour l'élaboration des couches minces

La manipulation a nécessité principalement un spin-coater pour le dépôt et de la plaque chauffante doublé d'un agitateur magnétique pour la préparation de la solution et le recuit des couches minces élaborées pour avoir une bonne cristallisation. Leur principe de fonctionnement sont décrits également pour une bonne compréhension du processus de dépôt des couches minces élaborées.

III.2.1. Présentation des appareils de dépôt

L'appareil de spin-coating appelé spin-coater a pour rôle d'étendre la solution de pérovskite de façon uniforme sur le substrat en le faisant tourner.

Quant à la plaque chauffante, elle permet de cuire la couche et évaporer le solvant de la couche mince. Ces appareils sont présentés sur les Figures III.1a et III.1b.

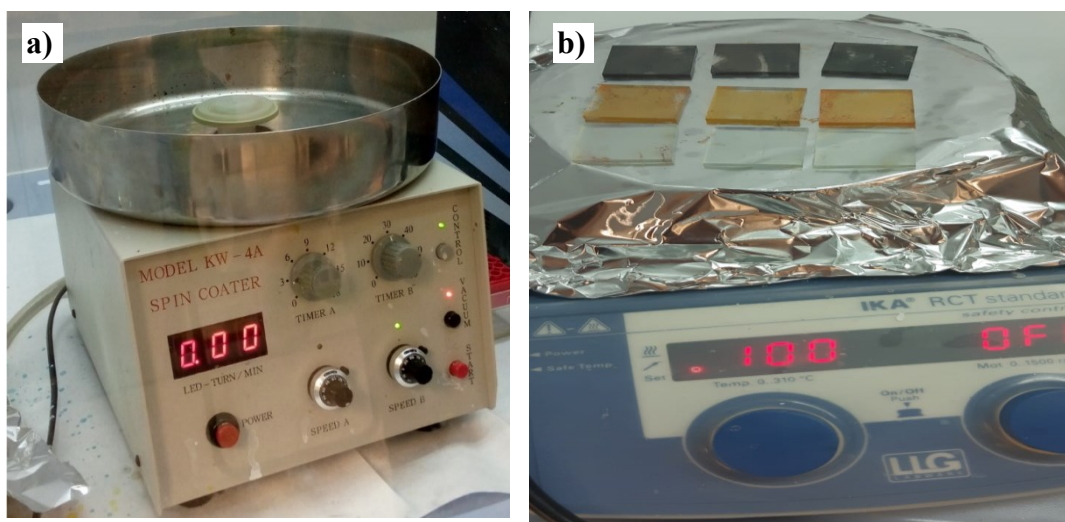


Figure III. 1: a) Spin coater. b) Plaque chauffante

III.2.2. Principe de fonctionnement des appareils d'élaboration des couches minces à pérovskites

III.2.2.1. Spin-coater

Pour préparer les différentes couches minces pérovskites, un spin-coater est utilisé. C'est un appareil de laboratoire utilisé pour faire des recouvrements centrifuges. Il permet de faire le dépôt de couches minces d'un matériau sur un substrat à partir d'une solution. Il est constitué d'un plateau tournant à vitesse prédéterminée sur lequel est placé le substrat qui est le support de la solution déposée. Le substrat est maintenu en place lors de la rotation par le vide à l'intérieur de la machine. Quelques gouttes de solution sont déposées à la surface et s'étendent sur le substrat sous l'action de la force centrifuge. Les paramètres de la rotation du support qui sont la vitesse et l'accélération sont programmés. Le temps est chronométré afin de suivre l'évolution de l'expérience. La variation des paramètres (le temps, la vitesse et l'accélération) permet l'obtention de différentes épaisseurs.

III.2.2.2. Plaque chauffante

Pour améliorer la cristallisation des couches minces élaborées et évaporer le solvant, elles sont chauffées à l'aide d'une plaque chauffante. C'est un appareil portable qui sert de source de chaleur pour chauffer divers objets. Il est équipé d'un contrôleur numérique permettant une régulation précise de la température. Une fois branché, la température est réglée sur celle de la cuisson. Le substrat revêtu de la couche mince pérovskite est alors déposé pour faire évaporer le solvant et avoir la couche mince désirée. La solubilité augmentant avec la température, la plaque chauffante est également utilisée pour accélérer la dissolution des précurseurs.

III.3. Procédures expérimentales

Dans cette recherche, la méthode de dépôt principalement utilisée est la méthode de spin-coating. Le choix du spin-coating est dû à sa simplicité de mise en œuvre et son moindre coût tout en conservant la pureté des précurseurs [1-8]. La méthode de dépôt des couches minces est basée sur différentes étapes. Le bon traitement du substrat, la préparation de la solution de pérovskite à déposer, le dépôt de la solution préparée sur le substrat et le recuit des films minces préparés.

III.3.1. Choix et traitement des substrats

III.3.1.1. Choix des substrats

Les propriétés des films dépendent beaucoup de l'état, de la nature du substrat et de la préparation de sa surface. Généralement le processus de dépôt est directement influencé par la rugosité, les propriétés chimiques et l'énergie de surface.

Les couches minces pérovskites étudiées dans le cadre de cette thèse sont toutes déposées sur un seul type de substrat à savoir du verre revêtu de l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO).

Le dopage au fluor est une substitution de l'anion O^{2-} par F^- . Ce remplacement est facilité par des propriétés semblables des deux éléments : des rayons ioniques similaires $r_{F^-} = 0,133nm$ et $r_{O^{2-}} = 0,140nm$ et des énergies de liaisons proches $E(Sn-O) = 31 \text{ kJ/mol}$ et $E(Sn-F) = 26 \text{ kJ/mol}$ [9,10]. Ainsi, le réseau est peu perturbé par le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de fluor dans SnO_2 . De plus, le précurseur de fluor le plus utilisé est le sel d'ammonium NH_4F et ce composé est soluble dans l'eau. L'étude de l'influence du taux de dopage au fluor en solution sur le dépôt de couches minces de SnO_2 démontre une amélioration des propriétés comparée aux dépôts sans dopant en solution. Le choix du substrat s'explique par les raisons telles que la bonne adhérence des solutions pérovskites au substrat compte tenu de la similarité des coefficients de dilatation entre les pérovskites et le substrat ce qui minimise les contraintes thermiques à l'interface couche-substrat [11,12].

La transparence du substrat permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des couches minces dans les spectres UV-visible ainsi que des raisons économiques. C'est-à-dire moins coûteux et disponible.

III.3.1.2. Traitement des substrats

Le traitement du substrat est un paramètre très important pour réussir un dépôt et obtenir des films de bonnes qualités. Il faut pour cela un traitement spécifique des substrats.

Avant de déposer la solution de pérovskite, on traite toujours les surfaces des substrats car la contamination des surfaces peut affecter bon nombres d'étapes ultérieures du procédé. La qualité des couches minces élaborées va donc dépendre du traitement du substrat. L'humidité est un des agents parmi les plus polluants au niveau des procédés lithographiques. En effet, les surfaces des substrats sont couramment hydrophiles et adsorbent l'humidité de l'air ambiant. L'eau sur la surface des substrats favorise la création d'hydroxydes polarisés particulièrement difficiles à éliminer par la suite.

Chapitre III : Techniques Expérimentales de Dépôt et de Caractérisations des couches Minces Pérovskites Elaborées

Le nettoyage des substrats suit la procédure utilisée dans les laboratoires d'optoélectroniques et science des matériaux durant des années qui est basée sur des étapes ordonnées. D'abord les substrats sont rincés dans l'eau savonneuse (98ml d'eau distillée + 2ml de ELLMANEX) pendant 15 minutes à l'ultrason. Ensuite le trempage des substrats dans l'eau distillée. Après ce rinçage dans l'eau distillée on introduit les substrats dans une série de bains dans un bac ultrason. Ils sont introduits d'abord dans l'éthanol pendant 15 minutes ensuite dans l'acétone pendant 15 minutes puis dans l'isopropanol pendant 15 minutes. Ils sont enfin séchés dans un appareil de séchage (OSSILA) toujours pendant 15 minutes.

Après toutes ces étapes, les substrats sont prêts à être utilisés pour le dépôt des couches minces. Les appareils d'ultrason et OSSILA qui permettent le séchage des substrats nettoyés sont présentés sur la Figure III.3.



Figure III. 2: *Présentation de l'appareil de l'ultrason et OSSILA.*

III.3.2. Préparation des poudres pérovskites

L'élaboration de couches minces pérovskites de bonne qualité selon la méthode de spin-coating en une étape se fait généralement de deux façons.

L'une des options consiste à dissoudre les précurseurs purs dans un solvant qui peut être le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). La solution ainsi préparée est déposée sur un substrat adéquat.

L'autre option est de préparer la poudre de pérovskite et ensuite dissoudre cette poudre dans le DMF ou le DMSO pour faire la solution à déposer. Dans le cadre de cette étude, des couches minces pérovskites ont été élaborées selon les deux méthodes.

Le processus de fabrication des poudres pérovskites est représenté sur la Figure III.4.

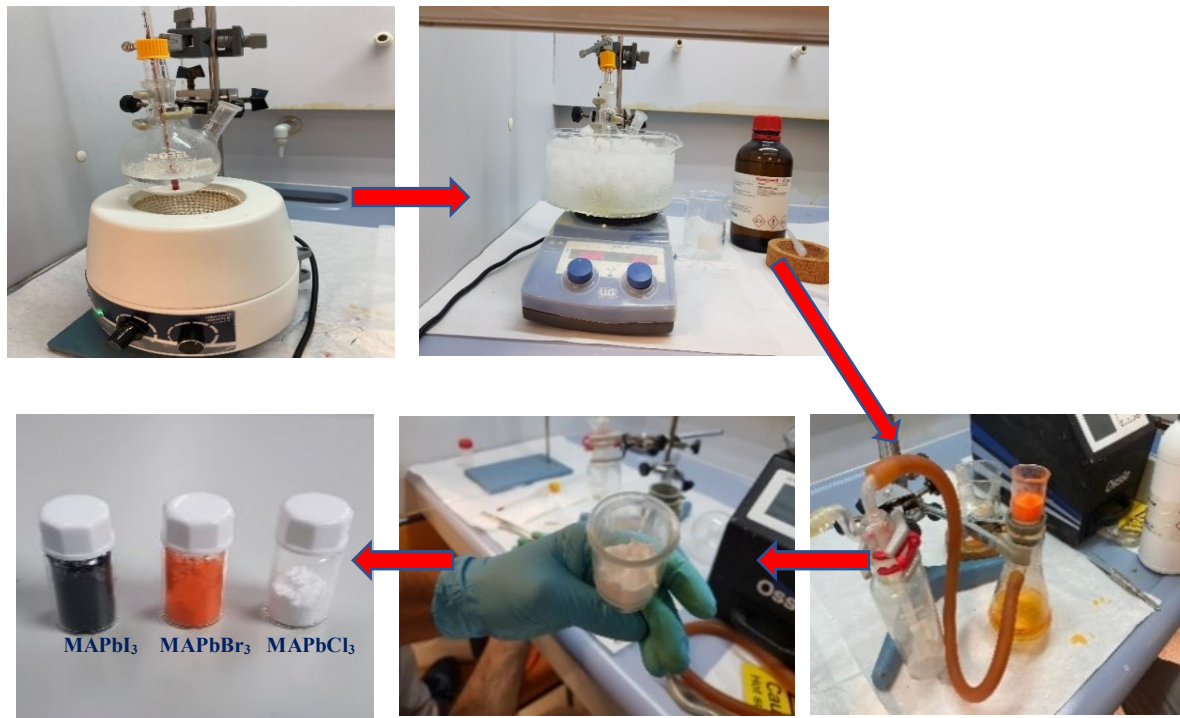


Figure III. 3: Résumé en image du processus de fabrication des poudres.

III.3.2.1. Préparation des poudres MAPbBr₃, MAPbI₃ et MAPbCl₃

Pour le processus de fabrication des poudres de pérovskites, 50,57g d'acide bromidrique (HBr) sont introduits dans un ballon à fond-rond à deux becs. Le ballon est ensuite placé dans de la glace sur un agitateur magnétique (environ 200trs/min) pour maintenir la température à 0°C. Par la suite l'on ajoute 28,24g d'une solution de méthylamine (CH₃NH₂). Le mélange des deux

solutions permet d'augmenter la température de 0°C à 100°C. 50ml (9,93g) de nitrate de plomb (PbNO₃) sont alors ajoutés au mélange précédent. Lorsque la température redescend à environ 40°C, on filtre sous vide le précipité. On rince 3 à 4 fois la poudre ainsi obtenue avec de l'éthanol absolu et du diéthyle éther toujours sous vide pour éliminer toutes les impuretés. Après cette étape, la poudre est pesée puis sécher au four afin d'éliminer toute humidité.

Le processus de fabrication des poudres de MAPbCl₃ et MAPbI₃ ainsi que les précurseurs sont les mêmes que celui de MAPbBr₃. Pour MAPbCl₃, l'on utilise l'acide chloridrique (solution de HCl) à la place de l'acide bromidrique (solution de HBr). En ce qui concerne MAPbI₃ on utilise l'acide iodidrique (solution de HI). Les quantités restent toujours les mêmes dans tous ces cas.

Le tableau III.1 donne la masse des différents précurseurs pour la préparation des poudres de pérovskites.

Tableau III. 1: Masse des précurseurs pour la préparation des pérovskites.

Pérovskites	MAPbBr ₃			MAPbCl ₃			MAPbI ₃		
	HBr	MA	PbNO ₃	HCl	MA	PbNO ₃	HI	MA	PbNO ₃
Masse (g)	50,57	28,24	9,93	29,56	28,24	9,93	28,30	28,24	9,93

III.3.2.2. Rendements des poudres de pérovskites préparées

Les différents rendements des poudres de pérovskites préparées sont calculés à l'aide de la formule III.1 et consignés dans le tableau IV.1 du chapitre IV.

$$\xi = \frac{\text{Masse finale}}{0,03 * \text{Masse molaire}_{(\text{Pérovskite})}} = \frac{\text{Masse expérimentale}}{\text{Masse théorique}} \quad (\text{III.1})$$

Avec 0,03 mol correspondant à la quantité de matière de PbNO₃.

III.3.3. Préparation des solutions pour les différents dépôts

Les dépôts des couches minces pérovskites de bonne qualité selon la méthode de spin-coating en une étape ont été faits en utilisant les poudres préparées mais surtout en utilisant les précurseurs sous la forme de sels.

Les précurseurs utilisés sont principalement des sels qu'il faut dissoudre dans un solvant approprié avant de faire le dépôt. En effet, les sels d'halogénure peuvent former des colloïdes de tailles et de formes différentes en fonction de la nature du solvant [13-15]. Les colloïdes ont

un impact sur la synthèse des couches minces pérovskites. Pour obtenir des couches minces recouvrant la totalité du substrat, il faut que la concentration des solutions à déposer ne soit pas trop faible.

Les deux solvants utilisés dans le cadre de ce travail de thèse dans lesquels les sels de précurseurs possèdent une très grande solubilité sont le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le N,N-diméthylformamide (DMF). Les précurseurs sont mélangés selon les proportions stœchiométriques pour obtenir des couches minces désirées. Le protocole utilisé pour préparer les solutions de précurseurs est donné dans les différents points qui suivent. Les différentes solutions sont chauffées avec une plaque chauffante pour accélérer la dissolution des précurseurs.

III.3.3.1. Solutions pérovskites à partir des poudres MAPbBr₃, MAPbI₃ et MAPbCl₃ préparées

Pour la préparation des solutions de pérovskites à partir des poudres, 479mg de MAPbBr₃, 619mg de MAPbI₃ et 345mg de MAPbCl₃ ont été dissouts chacune dans 1ml de DMF. Comme substrat, nous avons opté pour le verre couvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) qui a été bien traité afin d'avoir des couches minces de bonne qualité. La méthode de dépôt a été le spin-coating en une étape avec une rotation de 4000 trs/min pendant 50 secondes. Les films ont été ensuite recuits sur une plaque chauffante à 80°C pendant 20 minutes. La figure III.5 en est l'illustration de l'élaboration des couches minces pérovskites MAPbBr₃, MAPbCl₃ et MAPbI₃.

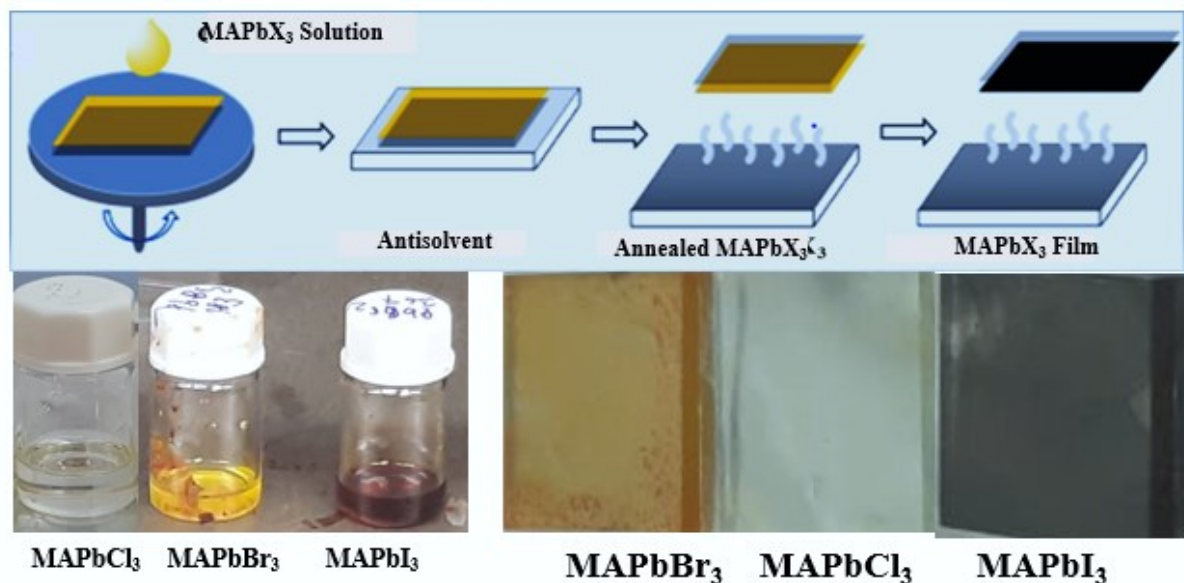


Figure III. 4: Image illustrative des étapes du dépôt des couches minces pérovskites.

III.3.3.2. Solution pérovskites de MAPbX₃ et des halogénures mixtes

Dans le cadre de la préparation des solutions pérovskites, nous avons dissout les différents précurseurs dans des solvants appropriés. Les tableaux III.2 et III.3 donnent les différents détails sur les précurseurs et des mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites

Tableau III. 2: résumé des précurseurs et des mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites sans les halogènes mixtes.

Pérovskites	MAPbBr ₃		MAPbI ₃		MAPbCl ₃	
	MABr	PbBr ₂	MAI	PbI ₂	MACl	PbCl ₂
Masses (mg)	111,97	367,00	158,97	461,00	67,52	278,10
Solvants	DMSO	DMSO	DMF	DMF	DMF	DMF
Volumes (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume des solutions pérovskites	1ml		1ml		1ml	

Tableau III. 3: résumé des précurseurs et des mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites avec les halogènes mixtes.

Pérovskites	MAPbI ₂ Br		MAPbBr ₂ I		MAPbBr ₂ Cl		MAPbI ₂ Cl	
	MABr	PbI ₂	MAI	PbBr ₂	MACl	PbBr ₂	MACl	PbI ₂
Masses (mg)	111,97	461,00	158,97	367,01	67,52	367,01	67,52	461,00
Solvants	DMSO	DMF	DMF	DMSO	DMF	DMSO	DMF	DMF
Volumes (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume des solutions pérovskites	1ml		1ml		1ml		1ml	

Les solutions préparées ont été déposées sur le substrat recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor par la méthode du Spin-Coating à une vitesse de 5000 tours pendant 50 secondes. Quelques secondes après le dépôt de la solution, l'éther a été rapidement versé sur le substrat en rotation, provoquant l'évaporation du solvant. On obtient alors une morphologie optimale et une bonne cristallinité. Les couches ont ensuite été recuites à 100°C pendant 20 minutes.

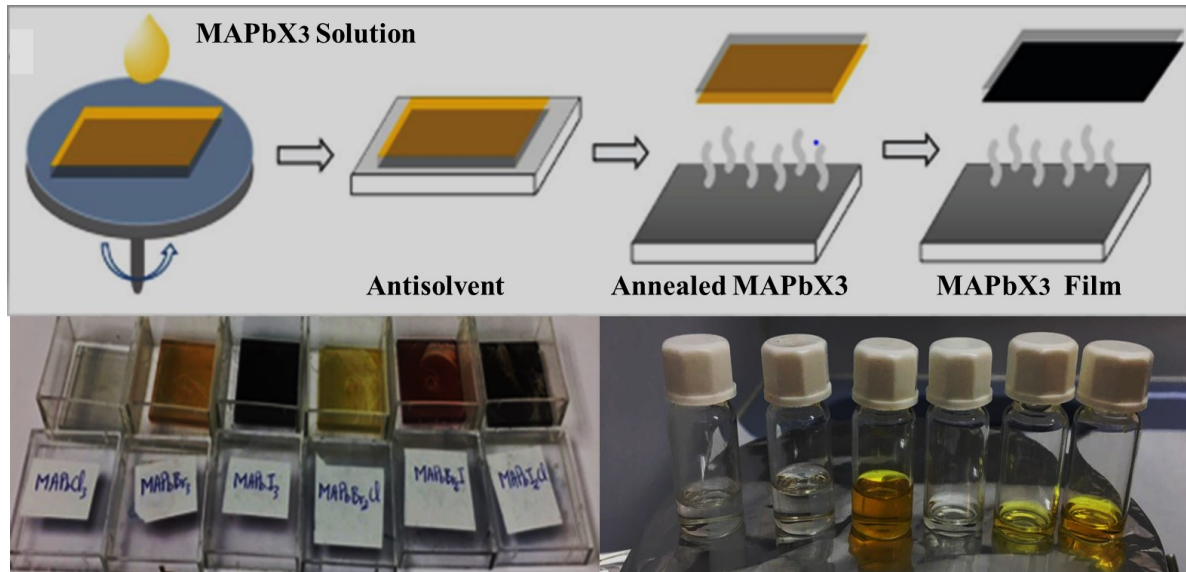


Figure III. 5: Images montrant les solutions, les étapes de dépôt et la préparation des films de pérovskite à halogénure mixte.

III.3.3.3. Solution pérovskites de $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$

Pour la préparation de la solution de pérovskite, du bromure de méthylammonium (MABr) et du dibromure de plomb ($PbBr_2$) sont dissouts dans 0,5ml de DMSO et du bromure de formamidinium (FABr) dans la solution 0,5mL de DMSO contenant MABr pour obtenir 1mL de solution pérovskite. 0% à 10% en poids de MABr par pas de 2 pour les masses de FABr. Les différentes solutions de FABr et de MABr sont d'abord mélangées en fonction des pourcentages. Ces mélanges de solution de FABr et de solution de MABr sont ensuite mélangés aux solutions de $PbBr_2$ pour obtenir les solutions pérovskites désirées. Le tableau III.3 fait le résumé des différents mélanges. Les différents échantillons $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$ sont ensuite déposées sur le substrat rotatif par la méthode de revêtement par centrifugation en une étape dit Spin-Coating. Les substrats sont mis en rotation à 5000 rpm pendant 50 secondes. L'éther a été utilisé comme anti-solvant. La rotation comporte 2 phases à savoir la phase transitoire avec une vitesse variable et la phase permanente avec une vitesse constante. L'anti-solvant est ajouté lors de la phase permanente. La phase permanente permet d'éjecter le surplus de matière et d'uniformiser l'épaisseur de la couche. Les échantillons ont été recuits à 100°C pendant 30 minutes sur une plaque chauffante.

Tableau III. 4: Résumé des différents mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites.

Pérovskites	MAPbBr ₃			MA _{0.98} FA _{0.02} PbBr ₃			MA _{0.96} FA _{0.04} PbBr ₃		
Précurseurs	MABr	FABr	PbBr ₂	MABr	FABr	PbBr ₂	MABr	FABr	PbBr ₂
Masses (mg)	111,97	0,00	367,01	109,73	2,08	367,01	107,49	4,16	367,01
Solvants	DMF	DMF	DMSO	DMF	DMF	DMSO	DMF	DMF	DMF
Volumes du solvant (ml)	0,5		0,5	0,5		0,5	0,5		0,5
Volume de la solution pérovskite	1ml			1ml			1ml		
Pérovskites	MA _{0.94} FA _{0.06} PbBr ₃			MA _{0.92} FA _{0.08} PbBr ₃			MA _{0.90} FA _{0.10} PbBr ₃		
Précurseurs	MABr	FABr	PbBr ₂	MABr	FABr	PbBr ₂	MABr	FABr	PbBr ₂
Masses (mg)	105,25	6,25	367,01	103,01	11,21	367,01	100,77	14,01	367,01
Solvants	DMF	DMF	DMSO	DMF	DMF	DMSO	DMF	DMF	DMF
Volumes du solvant (ml)	0,5		0,5	0,5		0,5	0,5		0,5
Volume de la solution pérovskite	1ml			1ml			1ml		

III.3.3.4. Solution pérovskites de FA_{1-x}MA_xPbBr₃

Pour la préparation de la solution de pérovskite, du bromure de méthylammonium (MABr) est ajouté à la solution de 0,5ml de DMF contenant FA et du dibromure de plomb (PbBr₂) est dissout dans le DMSO et du bromure de formamidinium (FABr) dans le DMF. 0% à 10% en poids de FABr par pas de 2 pour les masses de MABr. Les différentes solutions de FABr et de MABr sont d'abord mélangées en fonction des pourcentages. Ces mélanges de solution de FABr et de solution de MABr sont ensuite mélangés aux solutions de PbBr₂ pour obtenir les solutions pérovskites désirées. Le tableau III.4 fait le résumé des différents mélanges. Les différents échantillons FA_{1-x}MA_xPbBr₃ sont ensuite déposées sur le substrat rotatif par la méthode de Spin-Coating. Les substrats sont mis en rotation à 5000 rpm pendant 50 secondes. L'éther a été utilisé comme anti-solvant. Le processus est le même que précédemment.

Tableau III. 5: Résumé des différents mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites.

Pérovskites	FA_{0,98}MA_{0,02}PbBr₃			FA_{0,96}MA_{0,04}PbBr₃			FA_{0,94}MA_{0,06}PbBr₃		
Précurseurs	MABr	FABr	PbBr₂	MABr	FABr	PbBr₂	MABr	FABr	PbBr₂
Masses (mg)	2,24	102,03	367,01	4,48	99,95	367,01	6,72	97,86	367,01
Solvants	DMF	DMF	DMSO	DMF	DMF	DMSO	DMF	DMF	DMF
Volumes des solvants (ml)	0,5		0,5	0,5		0,5	0,5		0,5
Volume de la solution pérovskite	1ml			1ml			1ml		
Pérovskites	FA_{0,92}MA_{0,08}PbBr₃			FA_{0,90}MA_{0,10}PbBr₃					
Précurseurs	MABr	FABr	PbBr₂	MABr	FABr	PbBr₂			
Masses (mg)	8,96	95,78	367,01	11,20	93,70	367,01			
Solvants	DMF	DMF	DMSO	DMF	DMF	DMF			
Volumes des solvants (ml)	0,5		0,5	0,5		0,5			
Volume de la solution pérovskite	1ml			1ml					

III.3.3.5. Solution de CsPbX₃

Différents films ont été préparés en utilisant comme précurseurs le CsX (avec X= Br, Cl et I) et le PbX₂ (X₂ = Br₂ et I₂). Ces précurseurs ont été dissous dans des solvants appropriés et les détails sont mentionnés dans les tableaux III.5 et III.6. Les solutions finales sont déposées par la méthode de spin-coating en une étape dans un milieu inerte avec un paramètre de 4000 rpm pendant 50 secondes. Le chlorobenzène a été utilisé comme antisolvant. Après le dépôt et 20 minutes de recuit à une température de 80°C, les films ont été immédiatement sortis de la boîte à gants pour être caractérisés. Ils sont par la suite conservés dans l'environnement ambiant. Après quatre semaines, ces films ont été de nouveau caractérisés. Les propriétés des échantillons vieillissants sont comparées à celles des échantillons frais dans l'étude de dégradation.

Tableau III. 6: Obtention des différentes solutions pérovskites inorganiques $CsPbX_3$.

Pérovskites	$CsPbBr_3$		$CsPbI_3$	
Précurseurs	CsBr	PbBr ₂	CsI	PbI ₂
Masses (mg)	212,80	367,00	259,80	461,00
Solvants	DMSO	DMSO	DMF	DMF
Volumes (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume de la solution pérovskite	1ml		1ml	

Tableau III. 7: Obtention des différentes solutions pérovskites inorganiques avec les halogénures mixtes.

Pérovskites	$CsPbI_2Br$		$CsPbBr_2I$		$CsPbBr_2Cl$		$CsPbI_2Cl$	
Précurseurs	CsBr	PbI ₂	CsI	PbBr ₂	CsCl	PbBr ₂	CsCl	PbI ₂
Masses (mg)	212,80	461,00	259,80	367,00	167,40	367,00	167,40	461,00
Solvants	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMF	DMF
Volumes (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume de la solution pérovskite	1ml		1ml		1ml		1ml	

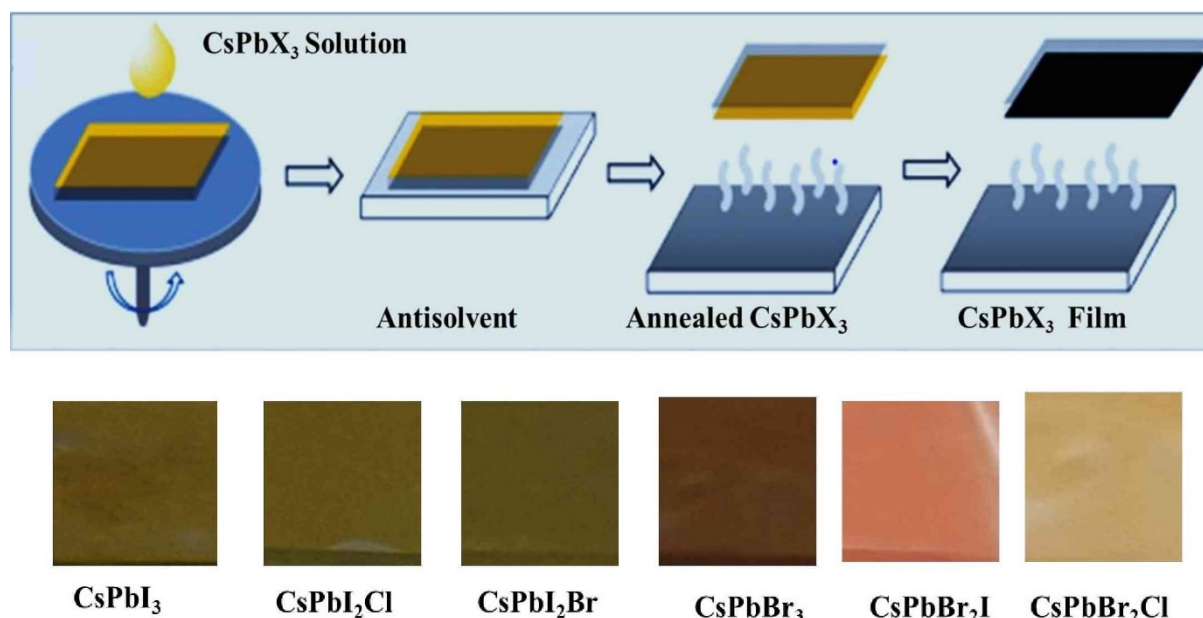


Figure III. 6: Procédure et Photographies des couches minces $CsPbX_3$ ($X_3 = Br_3, I_3, Br_2Cl, Br_2I, I_2Br,$ and I_2Cl).

III.3.3.6. Solution de $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$

Le dépôt des couches minces $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$ s'est fait selon la méthode de spin-coating en une étape. Les solutions à déposer ont été obtenues en dissolvant les précurseurs dans le DMSO. Les différents mélanges effectués sont explicités dans le tableau III.7.

Les solutions ont été déposée sur des substrats FTO préalablement traités. Quelles que gouttes des acide iodidrique (HI) et acide bromidrique (HBr) ont été ajoutés pour favoriser une meilleure adhérence des films au substrat. Le toluène est utilisé comme anti-solvant. Les dépôts ont été réalisés dans le glovebox par la méthode de spin-coating avec une vitesse de 4000 trs/min en 50s. Les films ont été recuit à une température de 80°C pendant 20 minutes. La figure III.8 résume en image le processus de dépôt des différents films inorganiques $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_{1,5}\text{I}_{1,5}$ élaborés.

Tableau III. 8: Résumé des mélanges effectués pour obtenir les solutions pérovskites.

Pérovskites	$\text{CsPbI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$			$\text{CsPb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$			$\text{CsSnI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$		
Précurseurs	CsI	PbBr ₂	PbI ₂	SnI ₂	CsI	PbBr ₂	SnI ₂	CsI	SnBr ₂
Masses (mg)	129,91	183,51	230,50	128,25	129,91	183,51	128,25	129,91	139,26
Solvants	DMSO		DMSO	DMSO		DMSO	DMSO		DMSO
Volumes des solvants (ml)	0,5		0,5	0,5		0,5	0,5		0,5
Volume de la solution pérovskite	1ml			1ml			1ml		

III.3.3.7. Procédure de dépôt des couches minces

Toutes les couches minces élaborées ont été déposées par la méthode de spin-coating. Cette méthode a été utilisée pour sa simplicité, son moindre coût et la disponibilité des matériels.

Une fois la solution est prête, elle est utilisée pour faire le dépôt. Le substrat préalablement nettoyé est fixé sur le prote-échantillon du spin-coater. La solution de précurseurs est ensuite déposée sur le substrat à l'aide d'une pipette. Le substrat est aussitôt mis en rotation rapide (4000 trs/min) par le spin-coater, ce qui permet d'étendre la solution sur tout le substrat grâce à la force centrifuge. La rotation comporte deux phases. Une première phase transitoire d'environ 10 secondes au cours de laquelle la vitesse de rotation varie et une deuxième phase permanente de 40 secondes où la vitesse reste constante à 4000 tours par minute. C'est au cours

de cette phase permanente qu'on ajoute l'anti-solvant. Un film mince et régulier est ainsi formé sur le substrat. Le film est recuit sur une plaque chauffante pour cristalliser la pérovskite en permettant l'évaporation du solvant. La figure III.8 donne les détails du dépôt des films minces élaborés.

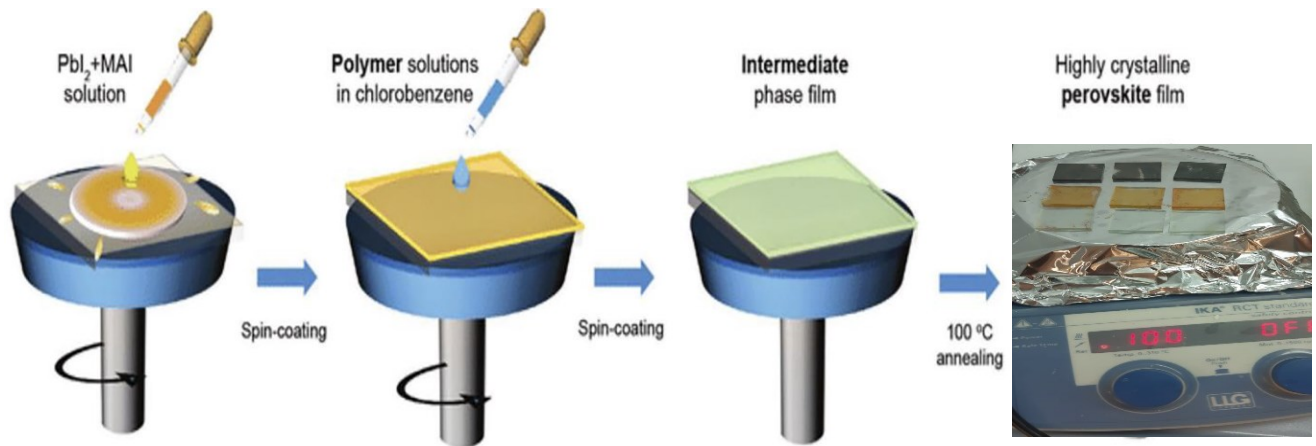


Figure III. 7: les différentes étapes du dépôt des films minces par spin-coating.

III.4. Techniques de caractérisation des couches minces élaborées

III.4.1. Composition structurale

III.4.1.1. Diffraction des rayons X (XRD)

L'appareil de caractérisation pour la diffraction des rayons-X des différentes couches minces élaborées est le diffractomètre « RIGAKU ULTIMA IV ». Il est constitué de trois parties fondamentales. La source de rayonnement, le porte-échantillon et le système de détection. Il est représenté sur la Figure III.9.



Figure III. 8: Le diffractomètre RIGAKU ULTIMA IV utilisé pour les diffractions des rayons-X.

III.4.1.1.4. Principe de fonctionnement

Lorsqu'on envoie du rayonnement sur l'échantillon, un balayage des angles est effectué. Pour un angle Θ correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation des intensités diffractées. Après la détection des photons (rayons-X), le compteur les transforme en charge électrique. Le signal électrique est envoyé vers un l'ordinateur couplé au diffractomètre. Des fichiers de données sont générés et enregistrés dans l'ordinateur. Ces fichiers peuvent être récupérés et utilisés sur tout autre ordinateur pour être exploités.

III.4.1.1.5. Exploitation des spectres XRD

Les fichiers générés par l'ordinateur couplé au diffractomètre sont récupérés pour tracer et afficher les spectres de diffraction avec des pics sur autres ordinateurs. Lors de la caractérisation XRD, un fichier Excel est également généré. Ce fichier Excel contient plusieurs paramètres tels que la taille des grains, la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics, etc. le tout lié aux angles 2θ de diffraction. L'identification des différents pics en fonction des angles se fait en se basant sur des données d'échantillons de références déjà cataloguées.

III.4.1.1.6. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différentes couches minces élaborées a été déterminée à partir des spectres XRD.

En outre, la diffraction des rayons X fournit des paramètres structuraux tels que l'orientation cristallographique et la déformation effective du réseau (ε), qui peuvent être calculés à l'aide de l'équation de Scherrer à partir des données du diagramme XRD [16-21].

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4} [\tan(\theta)]^{-1} - \frac{K\lambda}{D * 4 \sin(\theta)} \quad (III.1)$$

La densité de dislocation du réseau est évaluée à l'aide de l'équation III.2 [18-21].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (III.2)$$

III.4.1.1.7. Détermination des distances interréticulaires et paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plans (d_{hkl}) sont calculées au moyen de la relation de Bragg $2 \sin(\theta) d_{hkl} = n\lambda$ (III.3) avec $n = 1$.

La comparaison du diffractogramme avec le fichier JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille **a** et **c**. La relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographique est ainsi présentée [22,23].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} * \frac{h^2 . hk . k^2}{a^2} * \frac{l^2}{c^2} \quad (III.4)$$

Dans cette formule, on peut déterminer le paramètre C en prenant les plans pour lesquels $h = k = 0, l = 2$. La formule xxx donne $d_{002} = \frac{C}{2}$, $C = \frac{\lambda}{\sin\theta_{002}}$ (III. 5) et en prenant

également $h = 1, k = l = 0$, on a $d_{100} = \frac{\sqrt{2}}{2}$; $a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{100}}$ (III. 6)

III.4.2. Caractérisation optique ou propriétés optiques

Les pérovskites photovoltaïques sont utilisées comme couches absorbantes dans les cellules solaires photovoltaïques. Etant donné qu'elles sont conçues pour être exposées aux rayonnement solaire et donc pour absorber ce rayonnement, il est très important de faire l'analyse de l'absorption UV-visible des différentes couches minces élaborées. Cette analyse permet d'apprécier au mieux l'absorptivité des couches minces pérovskites. Elle permet aussi de savoir quelles sont les couches les plus adaptées tant que couches absorbantes dans la fabrication des cellules solaires photovoltaïques à base de pérovskites.

Elle renseigne sur la capacité des couches minces pérovskites à absorber et surtout à générer les excitons (paires électron-trous). Le spectromètre Ocean Optics HR4000 UV-visible est placé dans une salle sombre pour éviter les lumières pouvant parasiter l'enregistrement. La source de lumière du spectromètre envoie la lumière qui est focalisée sur l'échantillon. Une partie de la lumière incidente est absorbée et l'autre partie est transmise à un détecteur qui l'enregistre. Le décalage entre la lumière incidente et la lumière transmise donne l'absorption. Le spectromètre est donc capable de déterminer l'absorption et la transmission d'un échantillon donné. La Figure III.10 donne l'image du spectromètre UV-visible pour déterminer les coefficients d'absorption des couches minces élaborées.

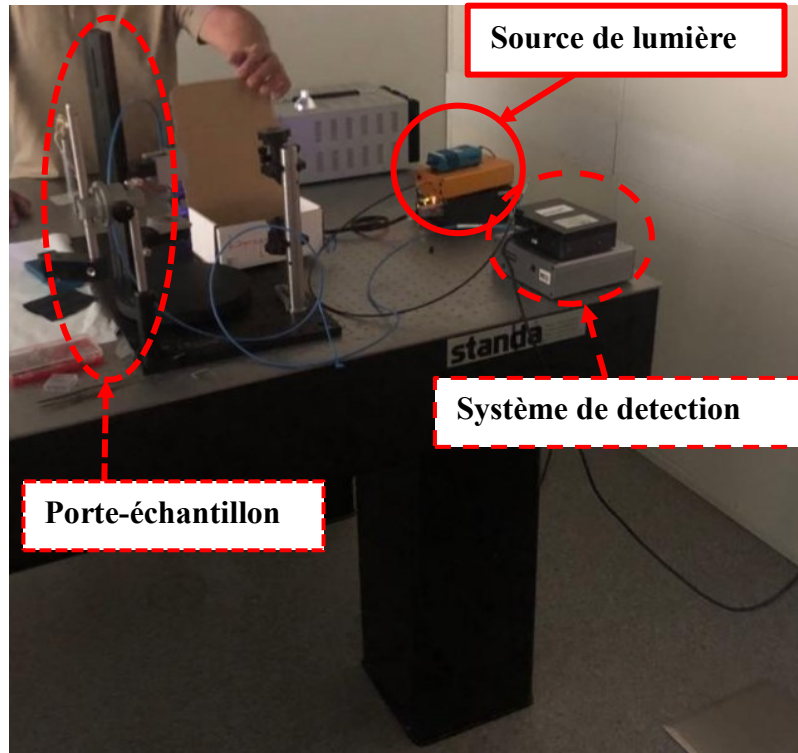


Figure III. 9: *spectromètre Ocean Optics HR4000 pour déterminer les coefficients d'absorption des couches minces.*

III.4.2.1. Détermination du coefficient d'absorption

Les fichiers contenant les coefficients d'absorption et de transmission sont enregistrés dans un ordinateur couplé au spectromètre. Ces fichiers peuvent être récupérés et exploités dans un autre ordinateur. Les coefficients d'absorption sont enregistrés dans la plage de longueurs d'onde du visible entre 300nm et 900nm. Le coefficient d'absorption pour une couche mince donnée varie selon la longueur d'onde.

A l'aide des coefficients d'absorption, on calcule l'énergie de la bande interdite (E_g).

III.4.2.2. Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g

L'absorption fondamentale correspondant à l'excitation d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) est le seuil d'absorption. Ce seuil d'absorption est utilisé pour déterminer l'énergie de la bande interdite appelée encore band gap E_g (eV) [24,25].

Pour les transitions directes comme dans le cas des pérovskites, le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ du photon incident s'exprime selon l'équation III.7 appelée loi de Tauc [26-30].

$$ahv = \beta(hv - E_g)^{1/2} \quad (III.7)$$

Où β est une constante et E_g est le band gap.

La représentation graphique de $(ahv)^2$ en fonction de l'énergie donne E_g en prolongeant la partie linéaire de la courbe pour intersepter l'axe des abscisses (axe des énergies). Ce point d'intersection sur l'axe des énergies donne E_g . La figure III.11 en est une illustration.

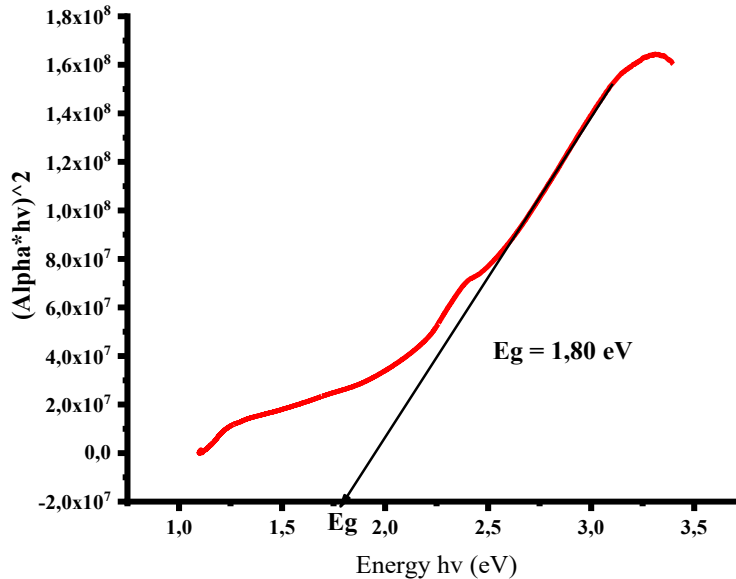


Figure III. 10: Illustration de la détermination du band gap E_g à partir de $(ahv)^2$ en fonction de l'énergie donne E_g .

III.4.3. Topographie de surface et composition stœchiométrique

III.4.3.1. Morphologies de surface des films

La morphologie de surface des couches minces élaborées est un paramètre important dans la mesure où elle aide à comprendre l'absorptivité des couches. En effet, plus la surface d'une couche mince est lisse plus la couche est réfléchissante tandis qu'une surface rugueuse permet le piégeage de la lumière. Une rugosité plus élevée des couches minces n'est en revanche pas souhaitable parce qu'elle affecte leur efficacité. Une représentation du Microscope Electronique à Balayage (MEB) est donnée sur la Figure III.12. Au MEB est fixé le spectromètre à dispersion d'énergie pour obtenir les données sur la composition chimique des couches minces élaborées.

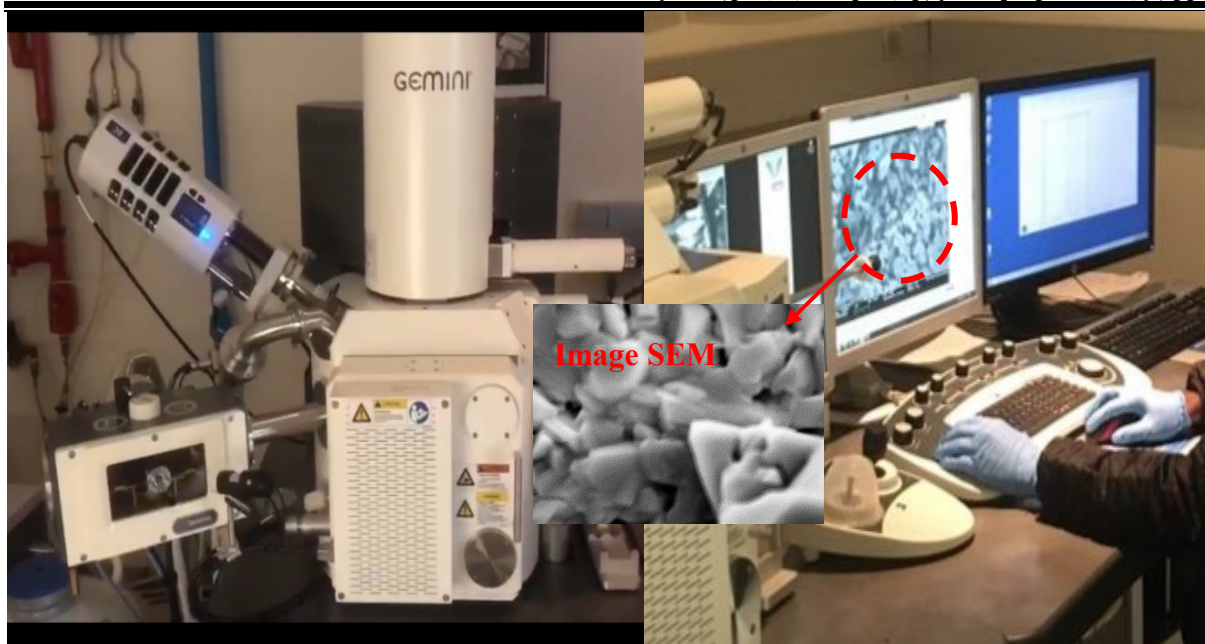


Figure III. 11: *Le microscope Electronique à Balayage et à Emission de champ (FESEM) pour les images de surface et la composition chimique des couches minces.*

III.4.4. Rugosité des films

L'étude de la rugosité des couches minces élaborées est très importante dans le domaine du photovoltaïque. Elle nous permet de savoir si la couche mince élaborée pourrait être plus ou moins absorbante. En effet, plus la couche est rugueuse plus elle absorbe les photons augmentant ainsi sa capacité à générer les excitons.

Cette étude de la rugosité des couches minces élaborées s'est faite à l'aide du Microscope à Force Atomique AFM. La surface de la couche mince soumise à l'AFM subit un balayage par une pointe. L'interaction entre la pointe et la surface de la couche mince lors du balayage permet d'obtenir une image de la rugosité de la couche. L'ordinateur couplé au microscope AFM enregistre les fichiers de données. Ces fichiers sont récupérés et exploités sur tout autre ordinateur afin d'afficher les images de la rugosité des couches minces étudiées. Sur la Figure III.13 est présenté le microscope à force atomique utilisé.

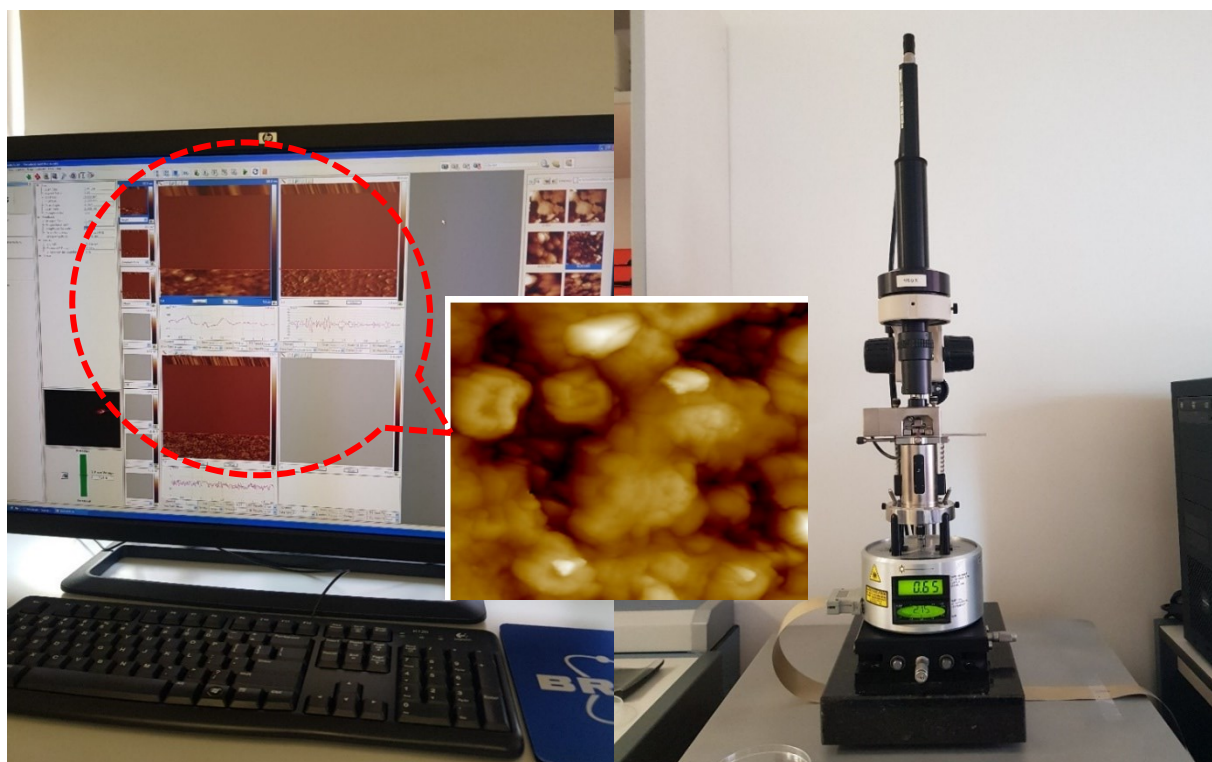


Figure III. 12: *Microscope à Force Atomique pour déterminer la rugosité des films (AFM).*

III.5. Conclusion

Le chapitre III a porté principalement sur la technique de dépôt et les différentes caractérisations effectuées lors du présent travail. La technique de revêtement centrifuge dite spin-coating a été utilisée. Après la présentation des appareils de dépôt, le choix du substrat ainsi que le protocole de son traitement ont été donnés. Le XRD, le MEB, l'AFM et l'absorption UV-visible sont les techniques de caractérisations dont on a fait usage. Tous les résultats issus de cette recherche sont présentés et discutés dans le chapitre IV.

Références chapitre III

- [1] SAADOUNE, D., & MESSAOUDI, S. (2017). *Réalisation d'un appareillage Spin-Coating en vue de dépôt des couches minces de ZnO par voie Sol-Gel* (Doctoral dissertation).
- [2] Bissuel, F. (1996). *Réalisation de couches minces antireflet sur des substrats organiques par le procédé sol-gel et par le spin-coating* (Doctoral dissertation, Montpellier 2).
- [3] Amari, R. (2020). *Etude de l'effet de dopage sur les propriétés physiques et chimiques des semiconducteurs à base d'oxyde synthétisés par la technique sol-gel spin coating* (Doctoral dissertation, Université de M'sila).
- [4] Mahroug, A., & Boudjadar, S. (2015). *Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating*.
- [5] Mohamdi Nassima, A. C. *L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces du ZrO₂ élaborées par voie Sol-Gel (spin coating)*.
- [6] Meddas, H. (2020). *Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane préparés par procédé sol gel (spin coating)*.
- [7] Khaoua, R., & Zatout, A. *Elaboration des couches minces zns par la méthode spin coating pour application en photocatalyse des polluants organiques* (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla).
- [8] Sara, B. (2019). *Caractérisation des couches minces de Y₂O₃ dopée Ce, élaborée par la méthode Sol-Gel «spin-coating»*.
- [9] BENYAHIA, S., & AOUMEUR, A. (2015). *Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ dopé fluor (F) par procédé Sol-Gel* (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
- [10] KACEL, T. (2007). *Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations* (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas-Sétif 1).
- [11] Haffar, H. (2014). *Electropolymérisation et caractérisation de nouveaux polymères sur substrat transparent (FTO) pour usage dans les cellules photovoltaïques organiques* (Doctoral dissertation, Université de m'sila).

-
- [12] DERARDJA Azhar, H. K. (2020). *Elaboration et Caractérisation d'un Matériau d'Electrode Ag-MnO₂/FTO* (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).
- [13] Sanhes, D. (2008). *Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [14] Lafontaine, E., & Comet, M. (2016). *Les nanothermites: préparation, propriétés, applications et perspectives*. ISTE Group.
- [15] Desforges, A. (2004). *Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse: application à la catalyse* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [16] Louër, D. (2003, February). Microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X. In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 103, pp. 321-337). EDP sciences.
- [17] Vives, S., Gaffet, E., & Meunier, C. (2004). Effet du broyage mécanique sur le profil de raies de diffraction des rayons x: cas du fer. *Matériaux & Techniques*, 92(10-11-12), 9-14.
- [18] MEGAG, N. *Contribution à l'étude structurale ab initio de composés sous forme de poudre par diffraction des rayons X* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).
- [19] Chaim, M. E. D. D. O. U. H. (2022). *Approche théorique du spectre de diffraction par RX des poudres* (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie univ bba).
- [20] FARES, M. (2017). *Caractérisation microstructurale et physico-chimique des fibres de carbone revêtues de Nickel* (Doctoral dissertation, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA).
- [21] Chefra, M., Boudjerda, N. E., & Mahamdioua, N. E. (2020). *Elaboration et caractérisation structurale de quelques oxydes inorganiques pérovskites à base de lanthane LaBO₃ (B= Fe, Mn, Al et Ti)* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [22] Inal, K., & Lebrun, J. L. (1998). Approches numériques et expérimentales du passage micro-macro dans des aciers austéno-ferritiques. *Le Journal de Physique IV*, 8(PR4), Pr4-69.
- [23] Gautier-Picard, C., Lebrun, J. L., Frainais, M., & Girard, D. (2000). Détermination par diffraction des rayons X de la texture et des contraintes dans des revêtements de chrome dopé

au carbone réalisés par pulvérisation cathodique magnétron. *Le Journal de Physique IV*, 10(PR10), Pr10-185.

[24] Sermage, B., & Duraffourg, G. (1974). DÉTERMINATION PAR CATHODOLUMINESCENCE, DE LA BANDE INTERDITE DE QUELQUES COMPOSÉS I-III-VI₂ ET II-IV-V₂. *Le Journal de Physique Colloques*, 35(C3), C3-289.

[25] Mebarki Torkia, B. I. Etude de l'énergie de Gap des oxydes pérovskite LaCr_{1-x}ZnXO₃ (0 ≤ x ≤ 0, 3).

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction

Après les dépôts avec succès et les différentes caractérisations des couches minces pérovskites, les résultats sont exposés et discutés dans ce dernier chapitre. Il s'agit des résultats des couches minces pérovskites à base de méthylamonium MA (MAPbX_3 ; $X = \text{Br, I, Br}_2/\text{Cl, Br}_2/\text{I, I}_2/\text{Cl}$ et I_2/Br ainsi que $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbBr}_3$), à base de césium Cs (CsPbX_3 ; $X = \text{Br, I, Cl, Br}_2/\text{I, I}_2/\text{Cl}$ et I_2/Br et $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$) et à base de formamidinium FA ($\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbBr}_3$) sans oublier la préparation des poudres MAPbBr_3 , MAPbI_3 et MAPbCl_3 et leur dépôt en couches minces.

Une étude de dégradation a été également réalisée. Après les caractérisations des couches fraîches, elles sont exposées dans le milieu ambiant pendant 4 semaines. Les couches minces sont caractérisées de nouveau pour voir le niveau de dégradation des différentes propriétés.

Pour les différentes couches minces élaborées, elles ont été exposées pendant un mois (4 semaines) dans le milieu ambiant pour une étude de dégradation.

IV.2. Résultats

IV.2.1. Résultats de l'élaboration des poudres

En prélude de l'élaboration des couches minces pérovskites, différentes poudres précurseurs ont été préparées. Les différents rendements des poudres sont consignés dans le tableau IV.1. Le plus petit rendement est de 76,30%. Ces rendements sont donc très encourageant.

Tableau IV. 1: rendement massique des poudres pérovskites préparées

Echantillons	0,03x Masse Molaire (g/mol)	Masse finale de la poudre (g)	Rendement (ξ)
MAPbBr_3	14,37	13,75	95,68%
MAPbI_3	18,57	16,12	86,80%
MAPbCl_3	10,34	7,89	76,30%

IV.2.2. Couches minces MAPbBr_3 , MAPbI_3 et MAPbCl_3 obtenues à partir des poudres

IV.2.2.1. Analyse des propriétés structurales

Les couches minces pérovskite MAPbX_3 ($X = \text{Br, Cl et I}$) ont été déposés sur le FTO à l'aide de la méthode de spin-coating en une étape en utilisant les poudres de pérovskite qui ont été

fabriquées. Les résultats de l'analyse XRD des films déposés sont représentés sur la figure IV.1 sous la forme de pics situés à des angles 2θ de diffraction correspondant à des plans cristallographiques.

Le diffractogramme de la couche mince MAPbBr_3 (figure IV.1c) donne 2 pics à 15° et 30° correspondant aux plans (100) et (200) respectivement. Le pic principal de celui-ci est situé à 15° correspondant au plan (100). Ces deux plans cristallographiques montrent que la couche mince MAPbBr_3 a une seule orientation cristallographique. Les résultats du XRD de la couche mince MAPbCl_3 présentent sur la figure IV.1b) 4 pics situés à $26,62^\circ$; $33,84^\circ$; $37,80^\circ$ et $51,55^\circ$ pour les plans cristallographiques (111) ; (210) ; (211) et (310) respectivement. Le principal pic de la couche est localisé à $26,62^\circ$ pour le plan (111). Il faut dire la couche mince MAPbCl_3 a plusieurs orientations cristallographiques mais l'orientation principale est selon le plan (111). Quant à la couche MAPbI_3 , dont le diffractogramme est à la figure IV.1a), l'on observe 6 pics aux angles $14,22^\circ$; $24,60^\circ$; $28,55^\circ$; $31,82^\circ$; $33,73^\circ$ et $40,73^\circ$ correspondant respectivement aux plans (110), (112), (220), (310), (132) et (141). Le pic majeur se situe à $14,22^\circ$ pour le plan (110) donnant ainsi l'orientation cristallographique préférentielle de la couche MAPbI_3 . La bonne résolution des différents pics ainsi que leur non dédoublements démontre que les couches sont monophasées et qu'il n'y a pas de défauts interstitielles. Par conséquent les poudres préparées précédemment ont bien la structure cristalline des pérovskites.

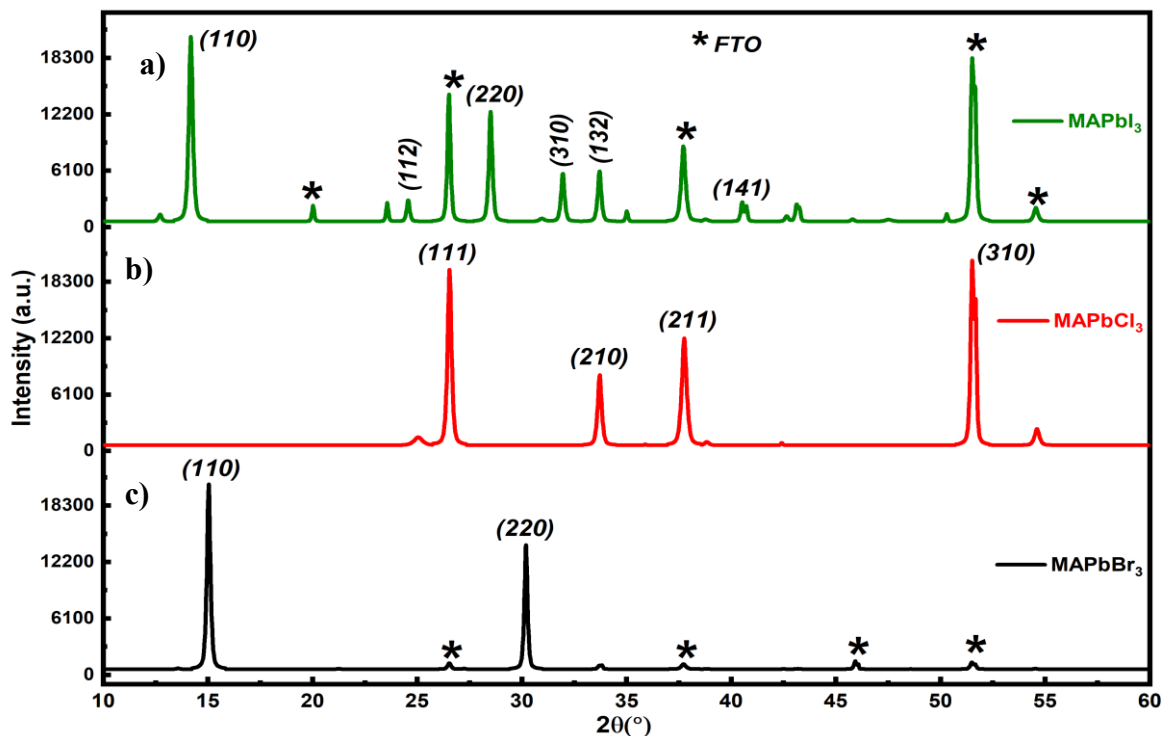


Figure IV. 1: Diagrammes XRD des couches minces a) MAPbI_3 , b) MAPbCl_3 et c) MAPbBr_3 .

IV.2.2.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches

L'analyse de l'absorptivité des couches minces pérovskites photovoltaïques est très importante étant donné qu'elles sont utilisées comme couche absorbantes dans les cellules solaires. Plus la taille des grains est élevée mieux est la surface de la couche parce que cela signifie que la surface est moins lisse et donc rugueuse. Cette rugosité favorise le piégeage de la lumière afin de baisser le coefficient de réflexion. La figure IV.2 présente les images de surface des couches minces qui ont été élaborées. La taille des grains à la surface des couches est variable. On observe des surfaces bien couvertes, denses sans vide ni fissures ce qui correspond aux surfaces souhaitées. Pour la couche mince MAPbCl_3 (figure IV.2b) la taille des grains est beaucoup plus petite que celles des couches MAPbBr_3 (figure IV.2a) et MAPbI_3 (figure IV.2c). Selon la figure IV.2, la taille des grains pour les couches avec Br_3 et I_3 sont semblables.

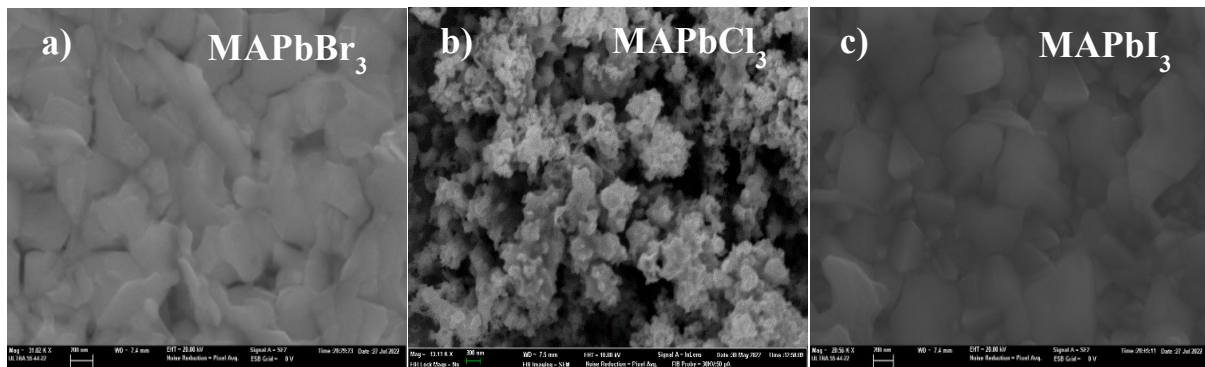


Figure IV. 2: Images de surface des couches minces pérovskites : 4a) MAPbBr_3 , 4b) MAPbCl_3 et 4c) MAPbI_3 .

IV.2.2.3. Analyse des propriétés optiques des couches

Les couches minces pérovskites photovoltaïques sont utilisées comme couches absorbantes dans les cellules solaires. Il est donc primordial de faire une caractérisation de l'absorption UV-visible. Les graphes sur la figure IV.3a montrent les différentes absorptions des couches MAPbBr_3 , MAPbI_3 et MAPbCl_3 . Au regard de ces courbes d'absorption, il ressort que la couche MAPbI_3 obtient la meilleure absorption ce qui est probablement due à sa teinture noire. La plus faible absorption est celle de la couche MAPbCl_3 également due à sa teinture claire (ou transparente) ce qui est conforme aux résultats dans la littérature [1,2].

Bien entendu il ne suffit pas qu'une couche absorbe de la lumière, il faut aussi tenir compte de sa capacité de production des paires électron-trous. Le band gap des couches minces est alors calculé pour déterminer quelle est la couche qui produit au mieux les porteurs de charges (paires

électron-trous) en partant des longueurs d'onde et des coefficients d'absorptions. Les différents band gap sont représentés sur la figure IV.3b. Dans le cadre de cette étude, on constate que les band gap vont dans le même sens que les absorptions. Plus la couche absorbe plus elle produit des paires électron-trous. La meilleure couche en terme d'absorption et compte tenu des valeurs des band gap est la couche MAPbI₃. Quant à la couche MAPbBr₃ elle reste moyenne tant dis que la couche MAPbCl₃ le band gap le plus élevé.

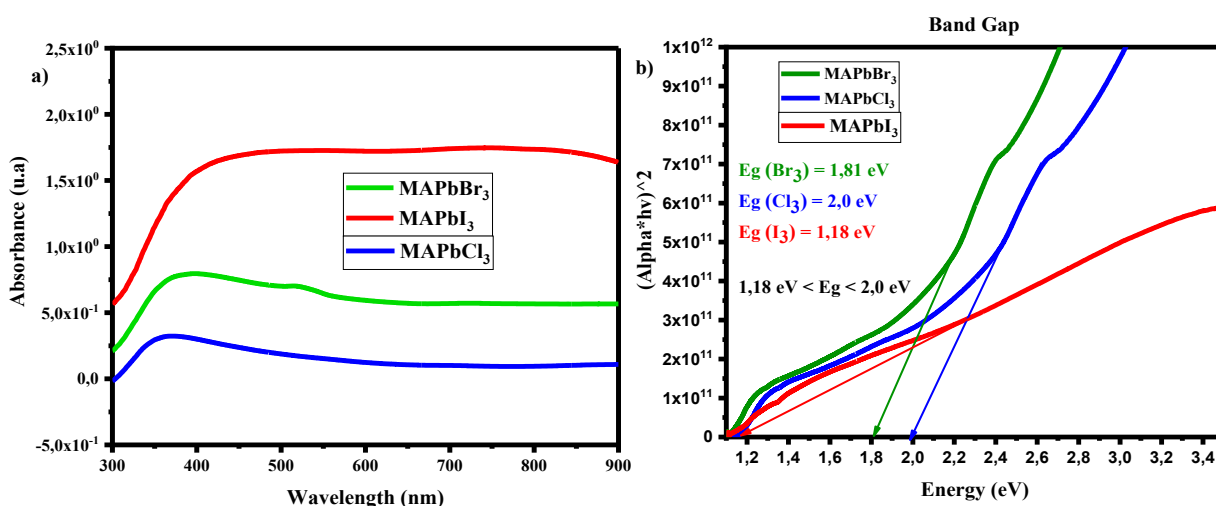


Figure IV. 3: Diagrammes d'absorption des couches minces figure 2.5a) et de band gap en 2.5b).

IV.2.3. Couches minces MAPbBr₃, MAPbI₃ et MAPbCl₃ et halogénures mixes

IV.2.3.1. Analyse des propriétés structurales

L'effet de la substitution partielle ou complète du bromure (Br) sur la microstructure des films minces a été examiné par XRD, comme le montre la figure IV.4a. Tous les films minces à base de brome présentent deux pics prédominants à des angles 2θ de 14,94° et 30,20° pour les plans cristallographiques (100) et (200). Ces pics concordent avec ce que l'on trouve dans la littérature [3]. Ces deux pics prédominants augmentent lorsque le chlore est ajouté (MAPbBr₂Cl) mais diminuent lorsque l'iode est introduit (MAPbBr₂I). L'excellente résolution et la non-séparation de ces deux pics significatifs montrent que les couches minces à base de brome produites sont monophasées. Par rapport à ces trois premiers composés, les couches à base d'iode (MAPbI₃ et MAPbI₂Cl) et la couche MAPbCl₃ présentent des pics qui augmentent en nombre mais dont les intensités diminuent. Ces pics, dans le cas de MAPbI₃ et MAPbI₂Cl, sont principalement identifiés aux angles 2θ de 14°, et 28° pour les plans cristallographiques de (110) et (220), respectivement [4]. La figure IV.4b présente les courbes de la largeur maximale à mi-hauteur

(FWHM) des différentes couches réalisées et pour les angles 2θ de 14° et 28° . Pour avoir une idée des défauts de grain et des déformations dans le film mince, la déformation effective du réseau cristallin a été calculée. L'équation 1 du chapitre 3 a été utilisée pour déterminer la déformation effective du réseau [5-10]. La granulométrie des couches (D) est comprise entre 320 nm et 911 nm (tableau IV.2).

La taille des particules, la densité de dislocation et les valeurs de déformation du réseau sont résumées dans le tableau IV.2. La taille des particules augmente considérablement pour l'échantillon **MAPbBr₂Cl**. Par contre la taille des particules diminue pour l'échantillon **MAPbBr₂I**. Ce constat indique que l'incorporation de chlore améliore la cristallinité de la couche **MAPbBr₃**. Cela concorde avec les résultats XRD. Tous les films d'halogénures mixtes présentent la plus faible densité de dislocations et de bonnes valeurs de déformation du réseau, comme indiqué dans le tableau IV.2, ce qui lui confère une excellente qualité structurale.

Tableau IV. 2: la taille des grains, la densité de dislocations et la déformation du réseau de DRX de couches minces de MAPbX₃.

Échantillons	Granulométrie (nm)	Densité de dislocation (nm ⁻¹)	Treillis déformation (ε)
MAPbBr₃	688	$2,11 \cdot 10^{-6}$	0,28
MAPbCl₃	320	$1,16 \cdot 10^{-6}$	0,54
MAPbI₃	627	$2,54 \cdot 10^{-6}$	0,27
MAPbBr₂Cl	911	$1\ 205,10^{-6}$	0,18
MAPbBr₂I	532	$3,53 \cdot 10^{-6}$	0,31
MAPbI₂Cl	327	$9,35 \cdot 10^{-6}$	0,51

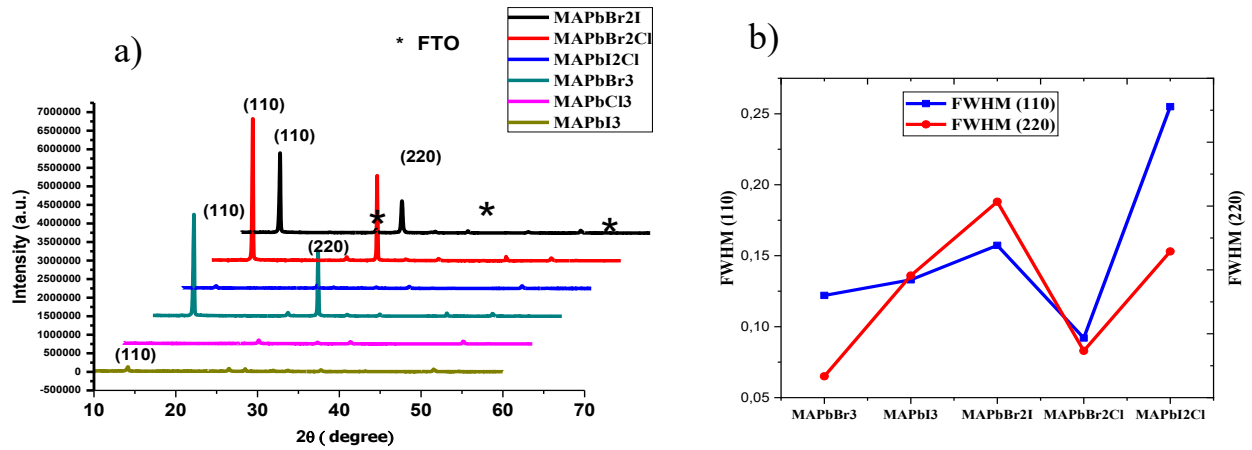


Figure IV. 4: (a) Les diagrammes XRD obtenus pour différents films de pérovskite aux halogénures mixtes, (b) la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) pour les pics (100) et (200).

IV.2.3.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches

La figure IV.5 affiche des images SEM de plusieurs couches de pérovskite d'halogénure de plomb, MAPbX₃. On constate que la morphologie de surface des différentes couches minces montre la taille variable des joints de grains. La taille des grains augmente avec l'introduction d'iode (MAPbBr₂I) et de chlore (MAPbBr₂Cl) et un léger grossissement dans le cas du MAPbCl₃. Les surfaces sont beaucoup plus plates pour les couches MAPbI₃ et MAPbI₂Cl et présentent des trous. La meilleure morphologie de surface peut être attribuée à la prédominance du Br dans la structure, d'autant plus que la granulométrie devient mauvaise pour les couches dominées par l'Iode (I) notamment. La morphologie de surface varie selon les couches.

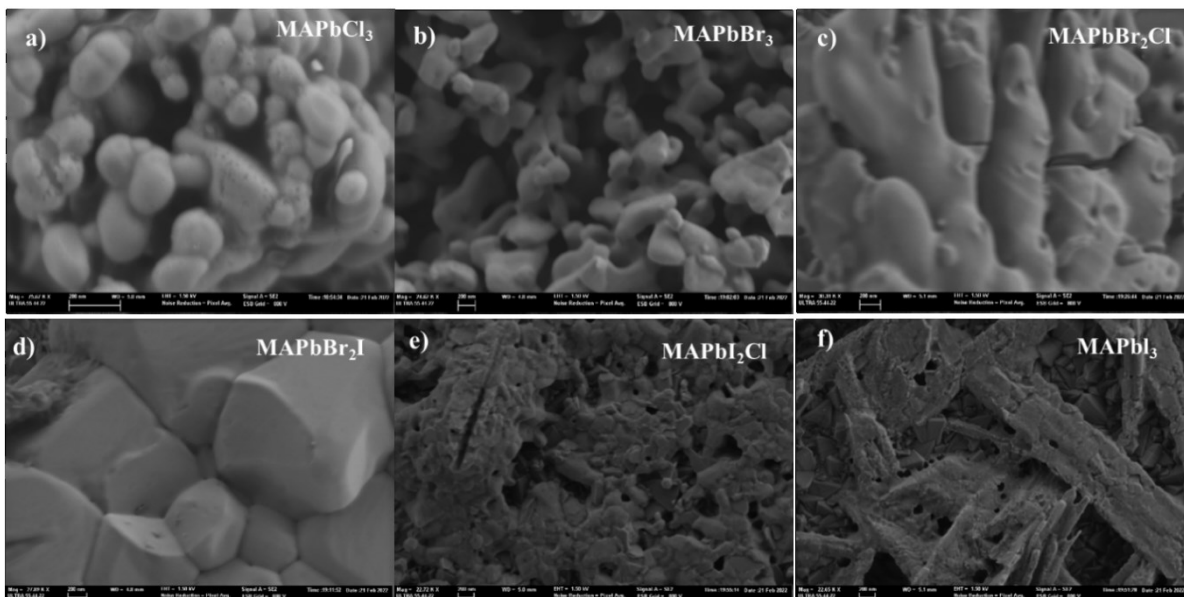


Figure IV. 5: Images MEB de MAPbX₃ pour différents films de pérovskite aux halogénures mixtes a) MAPbCl₃ ; b) MAPbBr₃ ; c) MAPbBr₂Cl ; d) MAPbBr₂I ; e) MAPbI₂Cl et f) MAPbI₃.

IV.2.3.3. Analyse des propriétés optiques des couches par absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des films de pérovskite aux halogénures mixtes ont été enregistrés entre 300 nm et 900 nm, comme le montre la figure IV.6a. Les coefficients d'absorption sont plus élevés pour l'iodure de plomb de méthylamonium et plus faibles dans le cas du chlorure de plomb de méthylamonium ; pour le reste des films d'halogénures mixtes, l'absorption est comprise entre 0,5u.a à 1u.a. Cet ordre du coefficient d'absorption peut s'expliquer par la teinte claire ou foncée des différents films. En effet, plus le film est foncé, plus il absorbe la lumière, et plus il est clair, moins il absorbe la lumière. La bande interdite (figure IV.6b) pour les films de pérovskite aux halogénures mixtes varie de 1,35 eV pour MAPbI₃ à 2,43 eV MAPbCl₃. Les bandes interdites et les longueurs d'onde correspondantes sont résumées dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3: Bande interdite calculée de différents films de pérovskite aux halogénures mixtes.

Bande interdite calculée à partir des UV visibles		
Échantillons	Longueur d'onde (nm)	Bande interdite (eV)
MAPbBr ₃	652	1,90
MAPbCl ₃	510	2,43
MAPbI ₃	918	1,35
MAPbBr ₂ Cl	692	1,78
MAPbBr ₂ I	619	2,00
MAPbI ₂ Cl	815	1,52

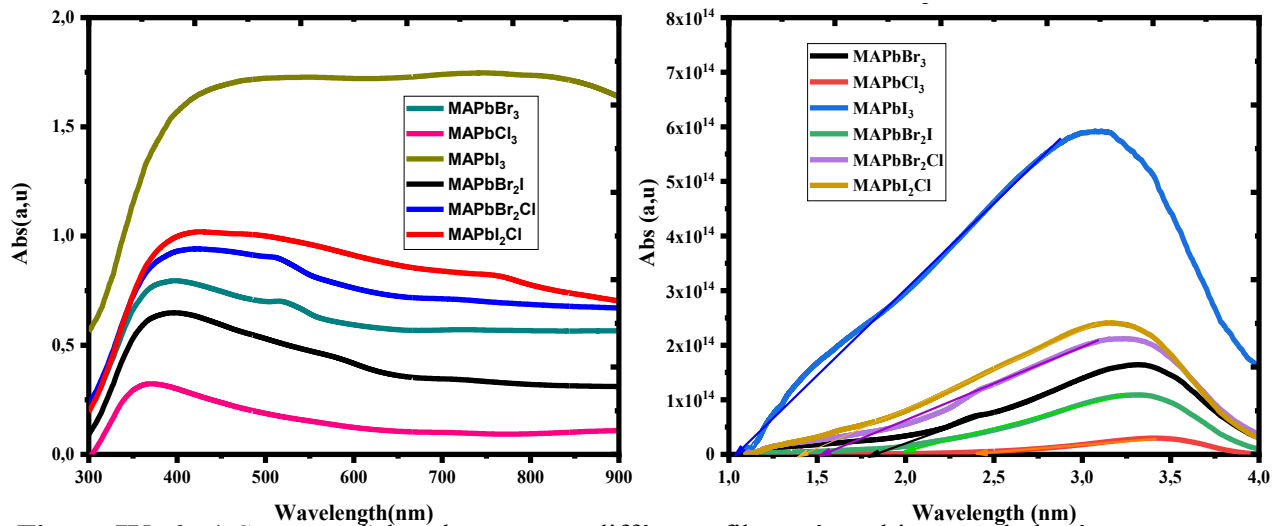


Figure IV. 6: a) Spectres d'absorbance pour différents films pérovskites aux halogénures mixtes b) spectres de bande interdite pour différents films de pérovskite aux halogénures mixtes.

IV.2.3.4. Etude de dégradation

La stabilité des cellules photovoltaïques est généralement affectée par deux principaux facteurs environnementaux : l'oxygène et l'humidité [11-17]. Dans le cadre de cette étude, le mécanisme de dégradation de MAPbX₃ est étudié. Les films minces ont été déposés dans le milieu ambiant et conservés dans le même milieu. Nous avons examiné la structure cristalline (Figure IV.8), la morphologie (Figure IV.9), l'absorption UV-visible (Figure IV.10) et le changement de couleur (Figure IV.7) des différentes couches après quatre semaines pour évaluer la dégradation des échantillons.

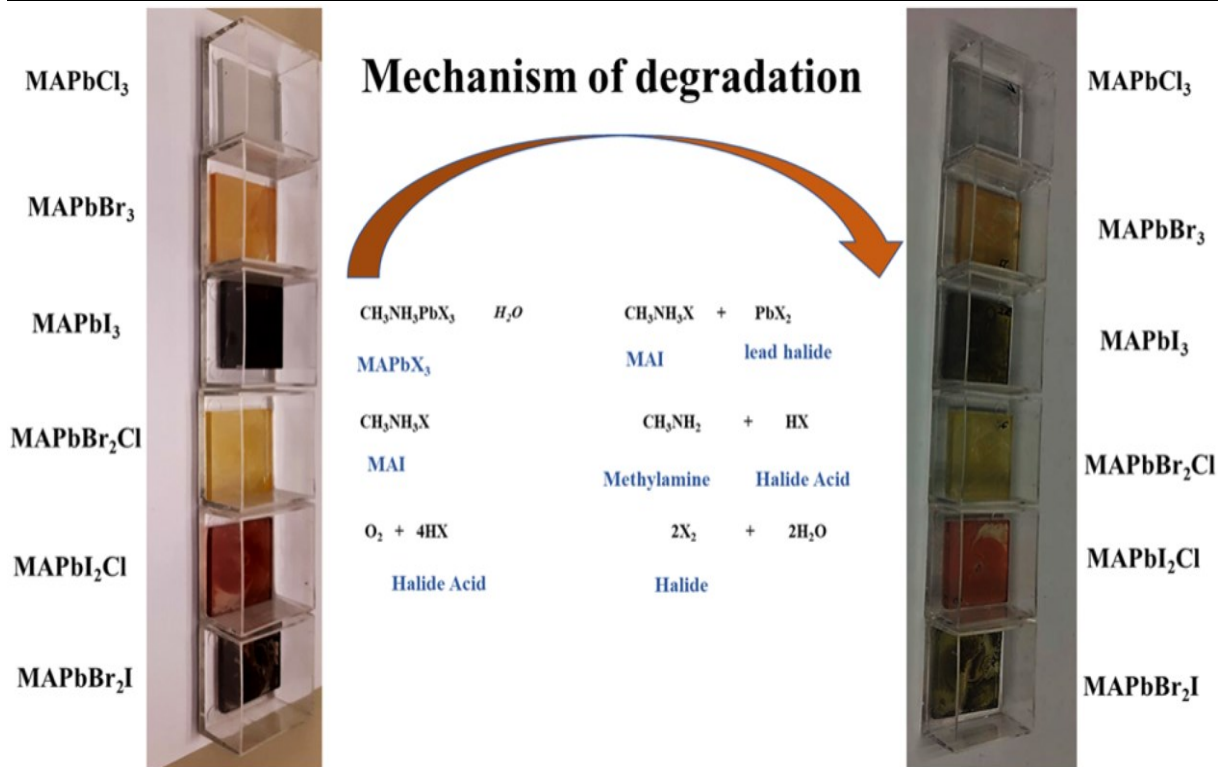


Figure IV. 7: le mécanisme de dégradation et les photographies de films MAPbX₃ frais et vieillis après quatre semaines dans des conditions d'obscurité à 22% d'humidité.

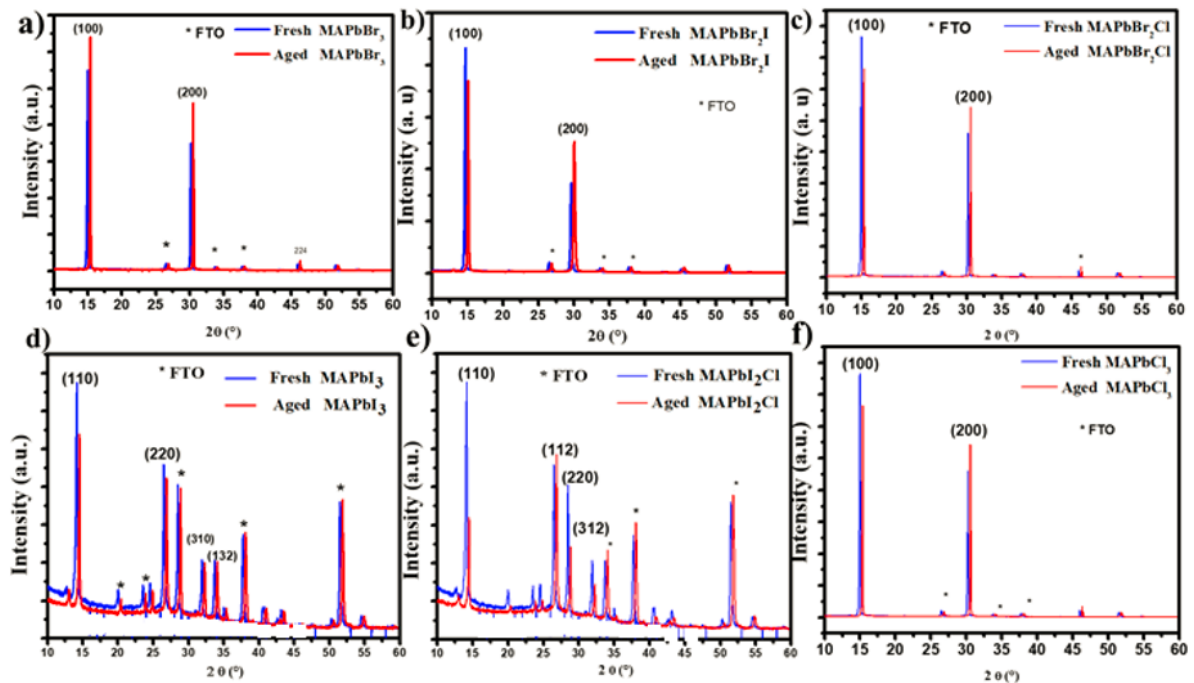


Figure IV. 8: Modèles XRD de pérovskite de plomb aux halogénures mixtes frais et vieillis après quatre semaines dans des conditions sombres à 22% d'humidité.

Les pics XRD diminuent considérablement pour MAPbI₃ et MAPbI₂Cl, comme le montrent les figures IV.8d et IV.8e. Les figures IV.8a, IV.8b, IV.8c et IV.8f correspondant aux échantillons MAPbBr₃, MAPbBr₂I, MAPbBr₂Cl et MAPbCl₃ montrent une légère diminution des pics. Ces diminutions suggèrent une dégradation probable des films produits. On peut remarquer sur les figures IV.10a, IV.10b et IV.10e (MAPbBr₃, MAPbCl₃ et MAPbBr₂I, respectivement) une diminution significative du coefficient d'absorption. En revanche, pour les autres échantillons MAPbI₃, MAPbBr₂Cl et MAPbI₂Cl, la réduction de l'absorption est un peu plus modérée (figures IV.10c, IV.10d et IV.10f). La dégradation très avancée de la morphologie de surface (figure IV.9) des films confirme l'hypothèse après XRD et Absorption. Cette dégradation est très probablement causée par les molécules H₂O présentes dans l'air, entraînant la décomposition du réseau MAPbX₃ en MAX et PbX₂ et un changement de couleur (figure IV.7). D'après les images MEB, les films à base d'iodure ou de Chlore (MAPbI₃, MAPbCl₃ et MAPbI₂Cl) sont plus dégradés. En revanche, les films à base de brome (MAPbBr₃, MAPbBr₂Cl, et MAPbBr₂I) ont une dégradation moins avancée. La couche de MAPbBr₂I a une stabilité relativement bonne, comme le montre la figure IV.9e, avec une bande interdite intéressante tout en conservant un excellent coefficient d'absorption UV-visible.

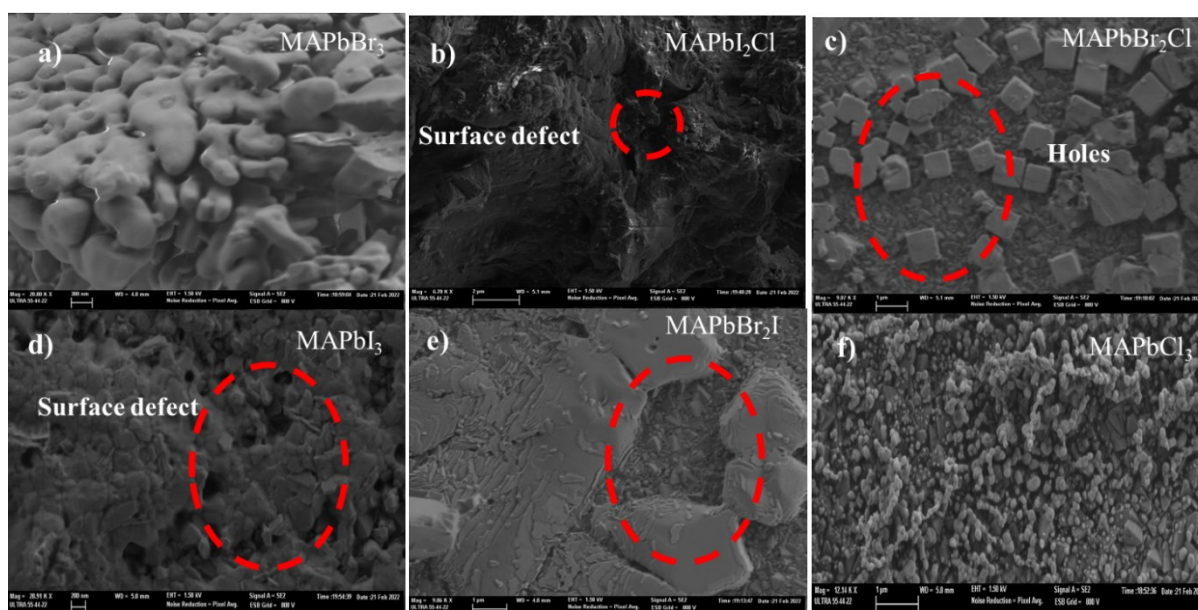


Figure IV. 9: Images SEM de surfaces dégradées de différentes pérovskites halogénures de plomb après quatre semaines dans des conditions sombres à 22 % d'humidité.

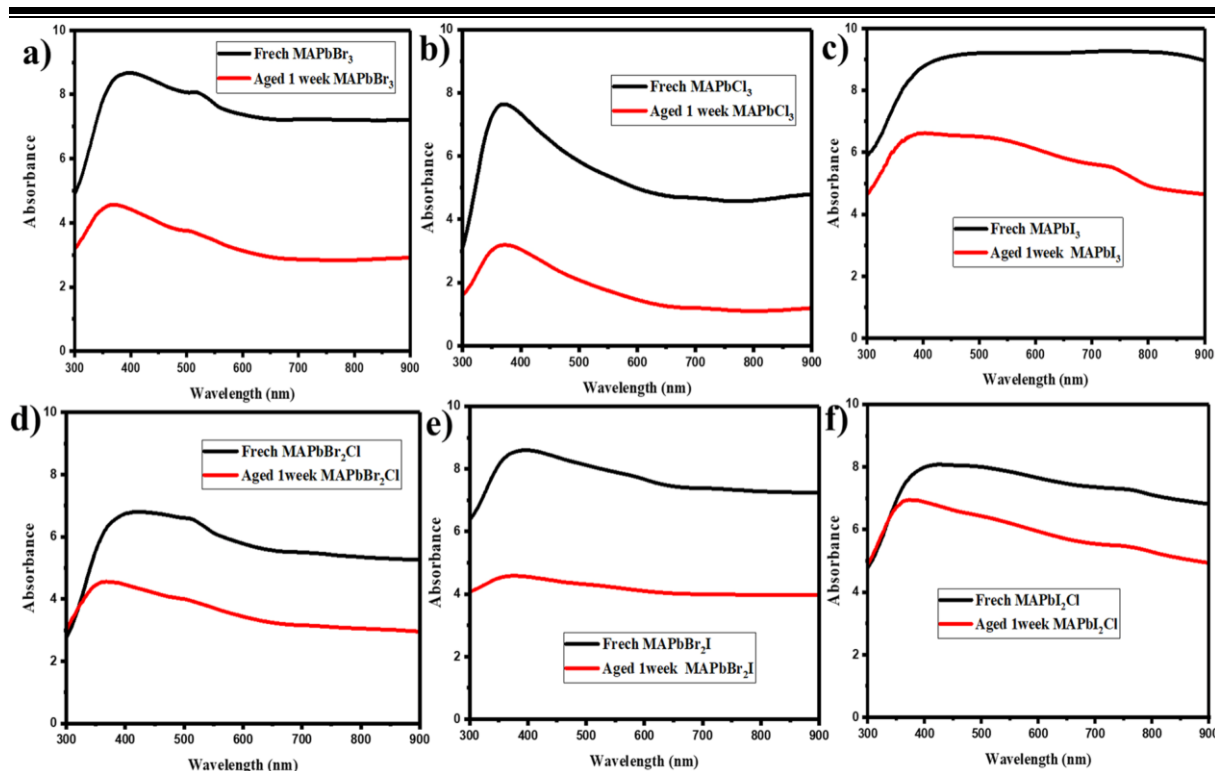


Figure IV. 10: Spectres d'absorption de la pérovskite de plomb halogénure mixte fraîche et vieillie après quatre semaines dans des conditions sombres à 22% d'humidité.

IV.2.4. Couches minces CsPbX₃ et halogénures mixtes

IV.2.4.1. Analyse des propriétés structurales des couches

La diffraction des rayons X est la technique la plus importante pour analyser la structure cristalline des matériaux pérovskites traités [18-26].

En effet, les rayons X envoyés sur le matériau avec un angle Θ sont en partie réfléchis selon la loi de Bragg : $2d\sin(\Theta) = n\lambda$ [27-33]. En outre, la diffraction des rayons X fournit des paramètres structuraux tels que l'orientation cristallographique et la déformation effective du réseau (ϵ), qui peuvent être calculés à l'aide de l'équation de Scherrer à partir des données du diagramme XRD [27-30]. La densité de dislocation du réseau est évaluée à l'aide de l'équation 2 du chapitre 3.

Ces rayons réfléchis dépendent du matériau vers lequel le rayonnement incident est dirigé, c'est-à-dire de l'arrangement des atomes qui le composent et, par conséquent, du nuage électronique. Cette réponse est captée par un détecteur et se traduit par l'apparition de pics cristallographiques. Dans le cadre de cette étude, nous avons l'apparition de plusieurs pics (Figure IV.11a) dont les principaux se situent à des angles 2Θ de $26,80^\circ$ et $51,80^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques (111) et (220) respectivement. Pour le cas de l'échantillon CsPbI₂Br, les pics principaux se situent à 15° et 30° pour les plans (100) et (200) respectivement. Le déplacement de la position des pics principaux du CsPbI₂Br par rapport aux

autres échantillons montre que l'orientation cristallographique du CsPbI₂Br est différente de celle des autres échantillons. Ce déplacement des pics principaux de la couche CsPbI₂Br par rapport aux autres couches est probablement dû à l'occupation des positions interstitielles par les ions Br⁻ qui sont censés occuper les mêmes sites que les ions I⁻ qu'ils ont remplacés. Cette occupation des positions interstitielles modifie la structure cristalline de la couche de CsPbI₂Br, d'où la différence. L'intensité des pics principaux pour les cinq autres échantillons est similaire mais inférieure à celle de CsPbI₂Br, ce qui concorde avec les images de surface du MEB. Pour le CsPbI₂Br, il y a une seule orientation cristallographique préférée (100), alors que les autres couches ont deux orientations cristallographiques préférées, à savoir les plans (111) et (220). Comme conclusion, on peut dire que pour les échantillons frais, la meilleure structure cristalline est celle de la couche CsPbI₂Br. La non duplication des pics montre que les couches sont monophasées. La taille des grains des couches (D) est comprise entre 353 nm et 474 nm (tableau IV.4). Les largeurs à mi-hauteur des différents échantillons sont représentées sur la Figure IV.11b.

Tableau IV. 4: La taille des grains, la densité de dislocation et la déformation du réseau XRD des films minces de CsPbX₃.

Echantillons	Granulométries (nm)	Densité de dislocation δ (nm ⁻¹)	Treillis déformation (ϵ)
CsPbBr ₃	473	4,47.10 ⁻⁶	0.188
CsPbBr ₂ Cl	466	4,60.10 ⁻⁶	0.192
CsPbBr ₂ I	474	4,45.10 ⁻⁶	0.188
CsPbI ₃	414	5,83.10 ⁻⁶	0.216
CsPbI ₂ Cl	431	5,38.10 ⁻⁶	0.207
CsPbI ₂ Br	353	8,02.10 ⁻⁶	0.188

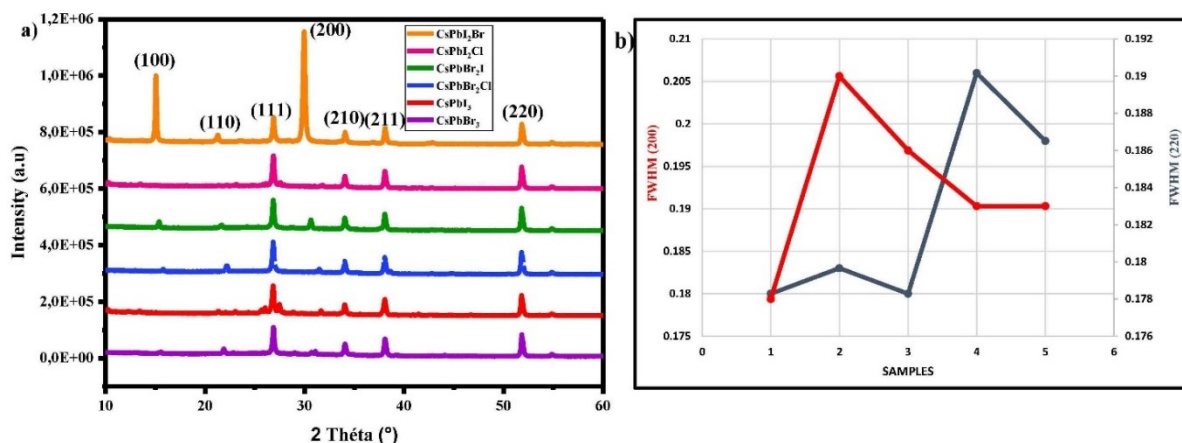


Figure IV. 11: a) Les diagrammes XRD de $CsPbX_3$ ($X_3 = Br_3, I_3, Br_2Cl, Br_2I, I_2Br, \text{ and } I_2Cl$) b) le FWHM des pics correspondants aux plans (200) et (220).

IV.2.4.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches

La morphologie de surface des échantillons préparés est obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Ce flux d'électrons avec une énergie adéquate excite et enlève des électrons de la matière appelés électrons secondaires. Les électrons secondaires sont collectés par un détecteur qui donne une image de la surface de l'échantillon [34-38]. Dans cette étude, le MEB Zeiss ULTRA 55 Excel a été utilisé. Les images de surface obtenues sont présentées dans la figure IV.12. Les surfaces des différentes couches minces ont des morphologies variables. Les surfaces sont bien revêtues et denses sans trous d'épingle. Pour les échantillons $CsPbBr_3$, $CsPbBr_2Cl$ et $CsPbI_2Cl$ (figure IV.12a, IV.12b et IV.12e), les surfaces ne sont pas complètement recouvertes par les gros grains. Pour les autres échantillons (figures IV.12c, IV.12d, et IV.12f), il y a apparition de grains de différentes tailles qui couvrent toute la surface. Toutes les surfaces sont exemptes de fissures et de vides, ce qui correspond à une bonne morphologie de surface. Le film $CsPbI_3$ présente des grains de petite taille. D'un point de vue morphologique, les meilleures surfaces sont celles des échantillons $CsPbBr_2I$ et $CsPbI_2Br$ qui sont bien revêtus, denses, sans trous d'épingle et sans fissures.

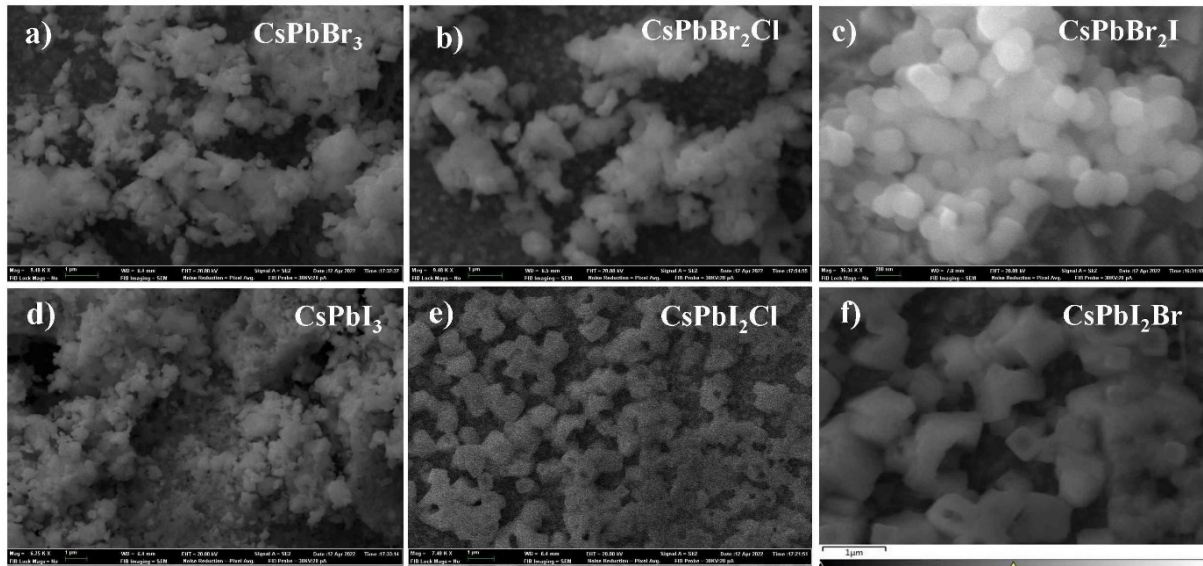


Figure IV. 12: Images de Surface des films $CsPbX_3$ avec une résolution de $1\mu m$ ($X_3 = Br_3, I_3, Br_2Cl, Br_2I, I_2Br$ and I_2Cl) a) $CsPbBr_3$, b) $CsPbBr_2Cl$, c) $CsPbBr_2I$, d) $CsPbI_3$, e) $CsPbI_2Cl$ and f) $CsPbI_2Br$.

IV.2.4.3. Analyse des propriétés optiques des couches

L'absorbance UV-visible est un paramètre essentiel dans la caractérisation des matériaux utilisés pour les applications photovoltaïques. Il convient de noter que les cellules solaires photovoltaïques sont fabriquées pour capter le rayonnement solaire et le convertir en électricité. Pour obtenir cette absorbance, un faisceau de lumière est projeté sur l'échantillon. L'échantillon absorbe une partie de la lumière tandis que l'autre partie est transmise et recueillie par un détecteur. En fonction du décalage entre l'intensité de la lumière incidente et la frange transmise, on obtient l'intensité de la lumière absorbée. Les données de l'analyse spectroscopique sont représentées sous forme de graphiques. La figure IV.12a montre les courbes d'absorption pour les différents échantillons synthétisés. L'échantillon $CsPbI_2Br$ présente l'absorbance la plus élevée sur l'ensemble du spectre visible (300 nm à 900 nm). Pour les autres films, l'ordre d'absorption se décompose en deux phases, à savoir de 300nm à 600nm pour la première phase. L'absorption $CsPbBr_3$ est la plus grande après celle de $CsPbI_2Br$ et l'absorption la plus faible correspond à celle de $CsPbI_3$. Cette première phase montre une augmentation du coefficient d'absorption pour tous les échantillons. La deuxième phase, de 600 nm à 900 nm, indique que l'absorption la plus faible est celle de $CsPbBr_2Cl$, qui garde une absorbance relativement constante, tout comme le $CsPbBr_3$. L'absorption des échantillons $CsPbI_3$ et $CsPbI_2Cl$ fluctuent, bien que le $CsPbI_3$ présente le changement le plus important. La croissance de l'absorption de la première phase pour le film $CsPbBr_2I$ se poursuit dans la deuxième phase pour atteindre son

maximum d'environ 750 nm avant de diminuer. L'énergie de la bande interdite est nécessaire pour que les photons créent des paires électron-trou. Plus la bande interdite est petite, plus le matériau génère des paires électron-trou, ce qui est nécessaire pour les matériaux utilisés comme couches actives dans les cellules solaires photovoltaïques. Les différentes bandes interdites des films minces développés se situent entre 1,94 eV (CsPbBr_2I et CsPbBr_3) et 2,92 eV (CsPbI_3) (figure IV.13b). En considérant les différentes absorbances et la bande interdite des films minces, on peut conclure que le meilleur film en termes de propriétés optiques est le CsPbI_2Br .

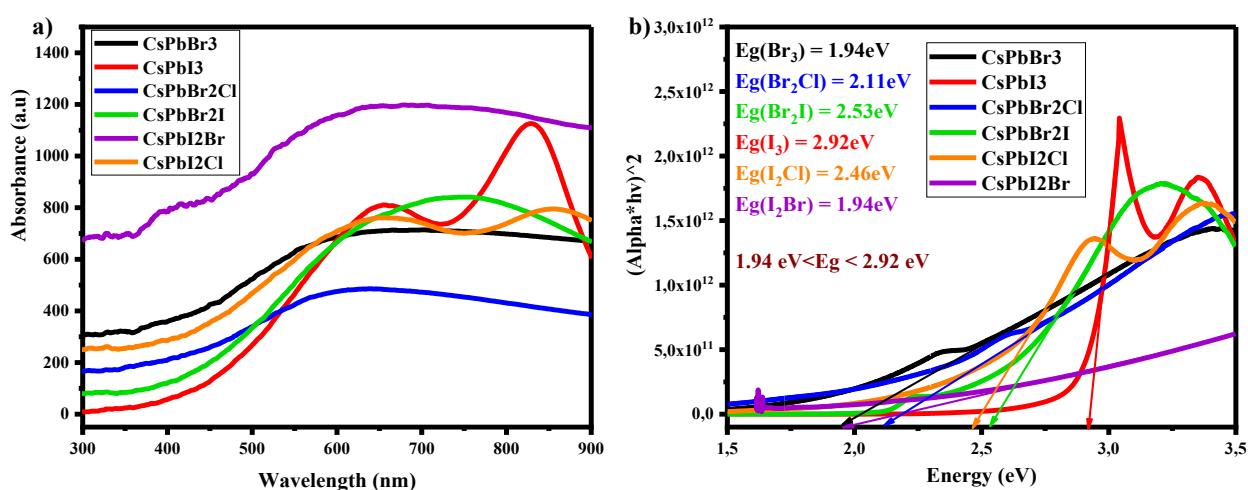


Figure IV. 13: a) Spectres d'absorption des couches minces CsPbX_3 ($X_3 = \text{Br}_3, \text{I}_3, \text{Br}_2\text{Cl}, \text{Br}_2\text{I}, \text{I}_2\text{Br}$ and I_2Cl) thin films b) the band gap of ($X_3 = \text{Br}_3, \text{I}_3, \text{Br}_2\text{Cl}, \text{Br}_2\text{I}, \text{I}_2\text{Br}$ and I_2Cl).

IV.2.4.4. Analyse de la rugosité des couches

La microscopie à force atomique produit une image 3D de la surface du film mince avec une excellente résolution dans le domaine du nanomètre [39-42]. Il s'agit d'un outil fondamental pour obtenir la topographie et, par conséquent, la rugosité de la surface, qui est un paramètre critique dans l'analyse des films pour les applications photovoltaïques. Le dispositif AFM comporte un cantilever avec une pointe qui produit des images en balayant la surface. La pointe se lie à la surface, plie le cantilever et fait varier la quantité de lumière laser réfléchi par le matériau au fur et à mesure de l'observation. La force exercée sur le cantilever est créée par la topographie de la surface de l'échantillon [43]. En effet, la rugosité nous renseigne plus ou moins sur la capacité d'absorption et de génération d'excitons tout en tenant compte de la teneur en recombinaison des paires électron-trou. Plus la surface est rugueuse, plus le film mince absorbe en raison des réflexions possibles et de la diffusion multiple, tout en augmentant

l'émissivité du film [44]. Les images AFM de la figure IV.14 montrent la rugosité des films produits par la méthode de spin-coating en une étape. La rugosité des échantillons ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) varie entre 37,5 nm pour CsPbI_2Br et 151 nm pour CsPbBr_3 . En général, lorsque la rugosité augmente, la bande interdite augmente également. La rugosité des échantillons CsPbX_3 ($X_3 = \text{Br}_3, \text{I}_3, \text{Br}_2\text{Cl}, \text{Br}_2\text{I}, \text{I}_2\text{Br}$ et I_2Cl), nous donne les valeurs suivantes : CsPbI_2Br ($R_{\text{max}} = 272\text{nm}$) ; CsPbBr_2Cl ($R_{\text{max}} = 274\text{nm}$) ; CsPbI_2Cl ($R_{\text{max}} = 518\text{nm}$) ; CsPbBr_2I ($R_{\text{max}} = 412\text{nm}$) ; CsPbI_3 ($R_{\text{max}} = 553\text{nm}$) et CsPbBr_3 ($R_{\text{max}} = 1010\text{nm}$). On remarque également un retour de la bande interdite à la valeur la plus basse de 1,92eV pour la rugosité la plus élevée, 151nm (CsPbBr_3), qui a une absorption moyenne. Cette augmentation de la bande interdite avec la rugosité montre probablement que la recombinaison est liée à la rugosité. La recombinaison des porteurs de charge augmente donc avec la rugosité.

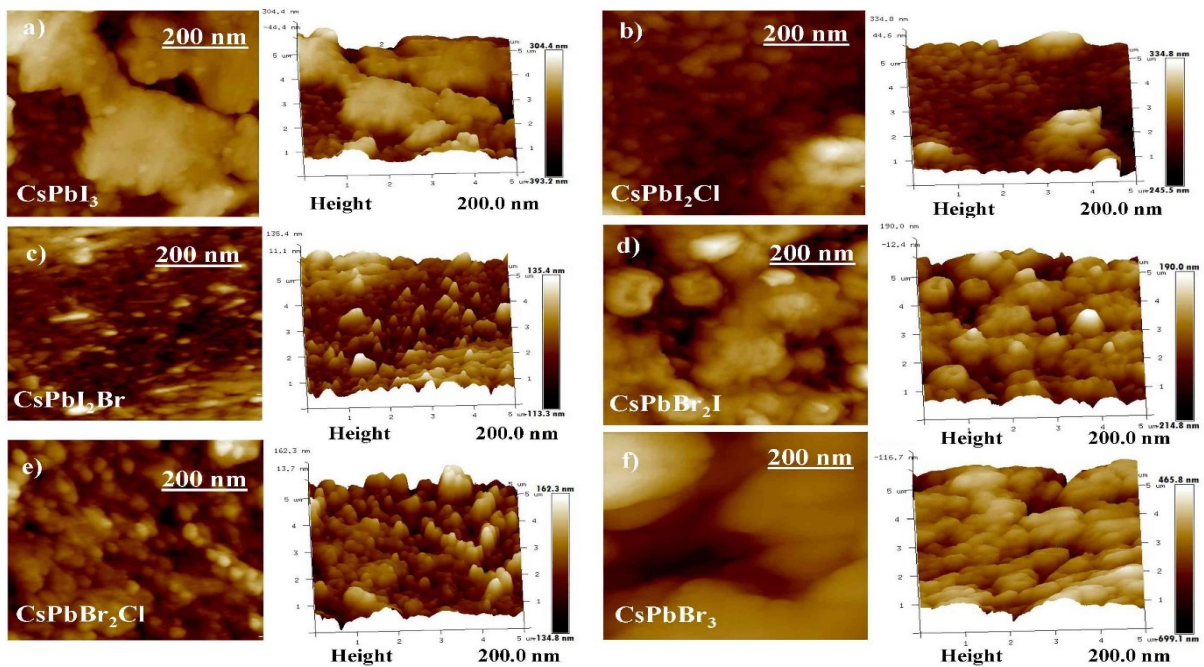


Figure IV. 14: Images AFM deux-dimensions (2D) et trois-dimensions (3D) des films minces CsPbX_3 ($X_3 = \text{Br}_3, \text{I}_3, \text{Br}_2\text{Cl}, \text{Br}_2\text{I}, \text{I}_2\text{Br}$ and I_2Cl) a) CsPbI_3 , b) CsPbI_2Cl , c) CsPbI_2Br , d) CsPbBr_2I , e) CsPbBr_2Cl and f) CsPbBr_3 .

IV.2.4.5. Etude de dégradation

Après avoir été laissés dans l'environnement ambiant, les échantillons ont été caractérisés de nouveau pour déterminer l'effet de l'environnement. La figure IV.15 montre les diagrammes de rayons X (XRD) des couches fraîches comparés à ceux obtenus pour les couches vieilles. Les figures IV.15a, IV.15b et IV.15d (CsPbBr_3 , CsPbBr_2Cl et CsPbI_3) montrent une légère

diminution des pics alors que pour les films CsPbBr_2I , CsPbI_2Cl et CsPbI_2Br (figure IV.15c, IV.15 et IV.15f), il y a une forte diminution des pics, en particulier pour le CsPbI_2Br dont les pics principaux sont littéralement nuls. Du point de vue cristallographique, CsPbBr_3 a conservé sa structure cristalline et, par conséquent, est la meilleure couche. Les différentes comparaisons des coefficients d'absorption des échantillons frais et vieillis sont présentées dans la figure IV.16. Tous les échantillons montrent une diminution de l'absorption avec un écart variable entre les échantillons. La diminution est plus faible sont observées pour CsPbBr_2I et CsPbI_2Cl (figure IV.16c et IV.16e) tandis que les films CsPbBr_3 , CsPbI_3 et CsPbI_2Br (figure IV.16a, IV.16d et IV.16f) ont une diminution moyenne. La diminution la plus importante est observée pour l'échantillon CsPbBr_2Cl (figure IV.16b). La couche qui a le mieux conservé son absorption est CsPbI_2Cl .

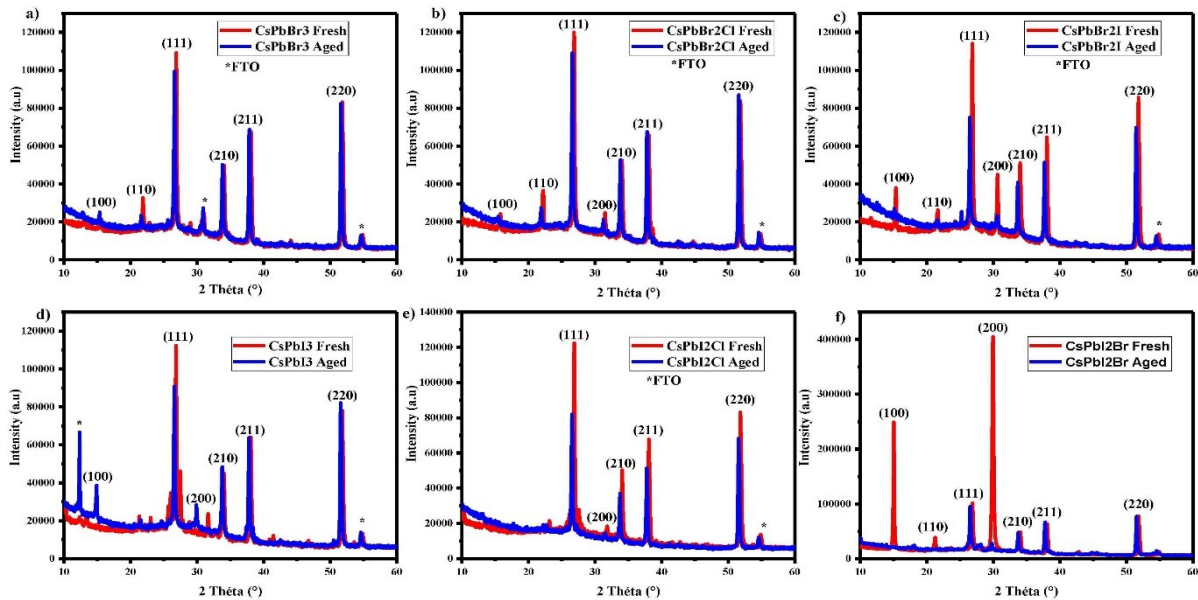


Figure IV. 15: Diagrammes comparatives XRD des films minces frais et âgés de 4 semaines a) CsPbBr_3 , b) CsPbBr_2Cl , c) CsPbBr_2I , d) CsPbI_3 , e) CsPbI_2Cl and f) CsPbI_2Br .

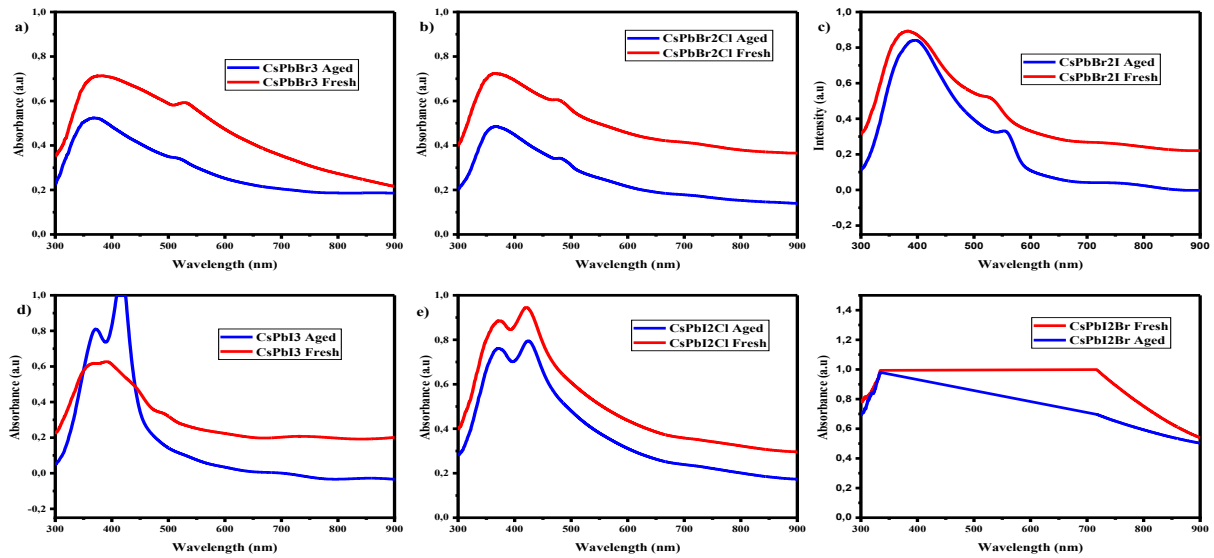


Figure IV. 16: Spectre d'absorption des films frais et âgés de 4 semaines CsPbX_3 ($X_3 = \text{Br}_3, \text{I}_3, \text{Br}_2\text{Cl}, \text{Br}_2\text{I}, \text{I}_2\text{Br}$ et I_2Cl) a) CsPbBr_3 , b) CsPbBr_2Cl , c) CsPbBr_2I , d) CsPbI_3 , e) CsPbI_2Cl et f) CsPbI_2Br .

Les images de dégradation de surface des films minces sont présentées dans la figure IV.17. Toutes les surfaces se sont dégradées à des degrés différents. Les films CsPbBr_3 , CsPbI_2Br et CsPbI_2Cl (figures IV.17a, IV.17e et IV.17f) présentent des surfaces défectueuses. Le film CsPbI_3 (figure IV.17d) présente de nombreux trous d'épingle. Bien que les granules aient disparu de la surface, le CsPbBr_2Cl (figure IV.17b) présente encore une surface dense, bien revêtue et sans fissures. La figure IV.17c montre une surface présentant également des trous d'épingle.

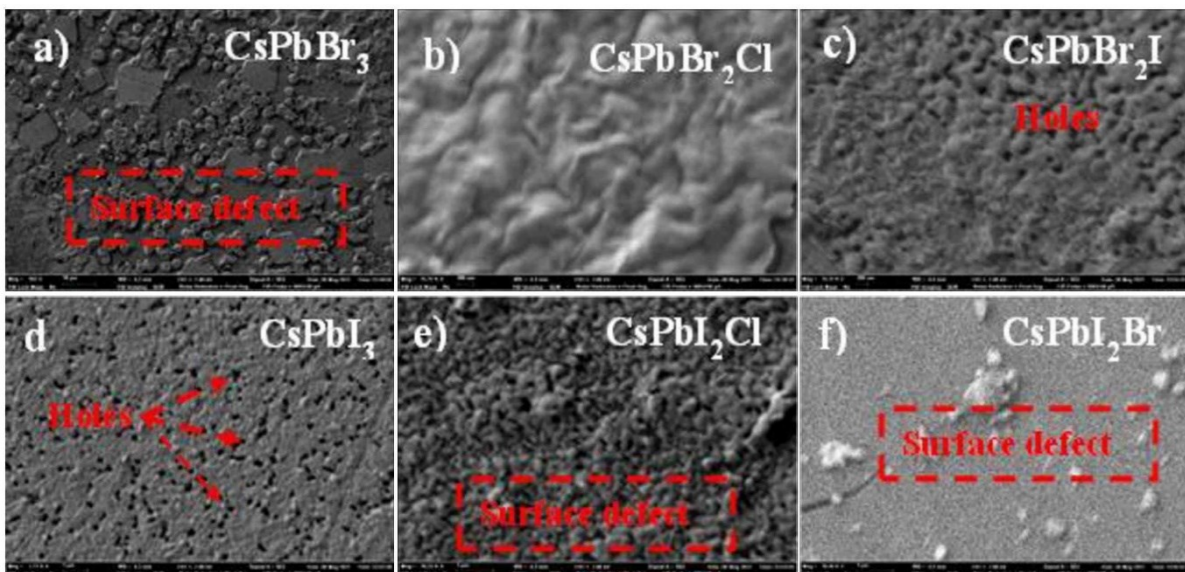


Figure IV. 17: Images de dégradations de surfaces des différents échantillons après 4 semaines dans l'environnement ambiant CsPbX_3 avec une résolution de $1\mu\text{m}$ ($X_3 = \text{Br}_3, \text{I}_3, \text{Br}_2\text{Cl}, \text{Br}_2\text{I}, \text{I}_2\text{Br}$, and I_2Cl) a) CsPbBr_3 , b) CsPbBr_2Cl , c) CsPbBr_2I , d) CsPbI_3 , e) CsPbI_2Cl et f) CsPbI_2Br .

IV.2.5. Couches minces $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$

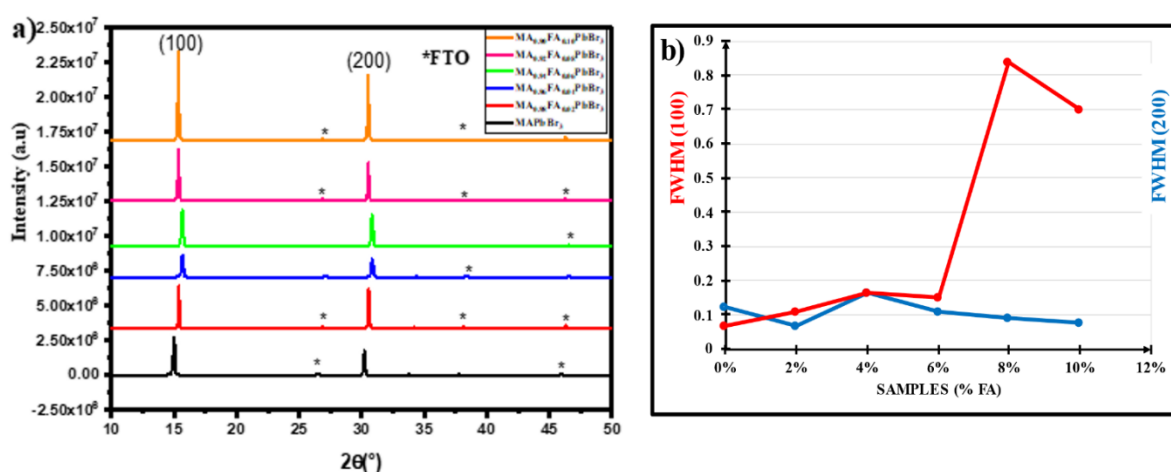
IV.2.5.1. Analyse des propriétés structurales des couches

La figure IV.18a montre le diffractogramme des rayons X des différents films minces de pérovskite élaborés par le procédé de spin-coating en une étape. Les diagrammes XRD des échantillons ont révélé 2 pics majeurs situés aux angles 2θ de 15° et 30° qui correspondent respectivement aux plans cristallographiques (001) et (002). Les couches minces ont une seule orientation cristallographique préférentielle selon le plan (001). Aucun autre pic attribué à des impuretés n'a été observé. Les intensités des deux pics augmentent pour 2% de formamidinium (FA) puis diminuent pour 4% de FA avant d'augmenter pour les pourcentages de 6, 8 et 10. L'augmentation est significative pour 8% et 10%, surtout pour 10%. Nous notons une bonne résolution des pics et leur non-duplication, ce qui prouve que les films minces sont monophasés. On observe également un déplacement des pics des échantillons avec un pourcentage non nul de FA vers les angles 2θ plus grand, qui est plus important que les pics de l'échantillon avec 0% de FA. Ce déplacement peut être expliqué par la déformation de la structure cristalline due à l'occupation des positions interstitielles [45-48]. La figure IV.18b montre les courbes de largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) des différents films minces élaborés à des angles 2θ de 15° et 30° . Pour avoir une idée des défauts de grains et des déformations dans le film mince, la déformation effective du réseau cristallin a été calculée. L'équation 1 du chapitre 3 a été utilisée pour déterminer la déformation effective du réseau cristallin. La taille des grains (D) des couches est comprise entre 505 nm et 1266 nm (tableau IV.5). La densité de dislocation du réseau est évaluée à l'aide de l'équation 2 du chapitre 3.

Dans le tableau IV.5, sont regroupées les valeurs de la taille des particules, de la densité de dislocation et de la déformation du réseau. On remarque que la taille des particules augmente considérablement lorsque le FA est incorporé, alors qu'elle diminue dans le cas contraire. Cette remarque nous permet d'indiquer que l'incorporation de FA améliore la cristallinité du matériau. Tous les films montrent de faibles densités de dislocation et de bonnes valeurs de déformation du réseau, comme indiqué dans le tableau IV.5. Ceci leur confère une bonne qualité structurale.

Tableau IV. 5: La taille de grain, la densité de dislocation et la déformation du réseau de la XRD des films minces MAPbX3.

Echantillons	Granulométrie (nm)	Densité de dislocation (nm ⁻¹)	Treillis déformation (ε)
0% FA	688	2,11.10 ⁻⁶	0.24
2% FA	1266	6,24.10 ⁻⁷	0.13
4% FA	505	3,92.10 ⁻⁶	0.34
6% FA	753	1,76.10 ⁻⁶	0.23
8% FA	953	1,15.10 ⁻⁶	0.18
10% FA	1081	8,56.10 ⁻⁷	0.16

**Figure IV. 18:** (a) Diagrammes XRD des différents films pérovskites aux halogénures mixtes, (b) la largeur maximum à mi-hauteur (FWHM) des pics selon les plans (100) et (200).

IV.2.5.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches

L'efficacité du film mince pérovskite a une très forte corrélation avec la morphologie de sa surface. Pour une bonne formation de la couche, il est nécessaire de choisir des techniques de dépôt appropriées. Parmi les différentes méthodes de dépôt fréquemment utilisées, on trouve le spin-coating. Cette technique est largement utilisée pour l'élaboration de films minces, notamment les films minces pérovskites. Des images de surface ont été prises par un microscope électronique à balayage (MEB) pour évaluer la morphologie de surface des films

de pérovskite déposés par spin-coating en une seule étape. Les images des différentes couches sont données dans la figure IV.19. Il y a manifestement une différence de morphologie entre les échantillons. Dans les figures IV.19a et IV.19c respectivement pour 0% et 4% FA, la taille des grains couvre la surface mais présente des trous d'épingle. Pour l'échantillon à 2% (figure IV.19b), on a des grains plus gros. Cependant, la surface n'est pas bien couverte. La surface de l'échantillon à 8% (figure IV.19e) est compacte et bien recouverte mais présente quelques fissures qui peuvent créer une résistance à la conductivité des excitons. Pour l'échantillon à 6% (figure IV.19d), la surface morphologique est en forme de chou-fleur avec une bonne couverture sans fissures ni vides. La surface est rugueuse et moins homogène. Il s'agit donc de l'échantillon présentant la meilleure morphologie de surface.

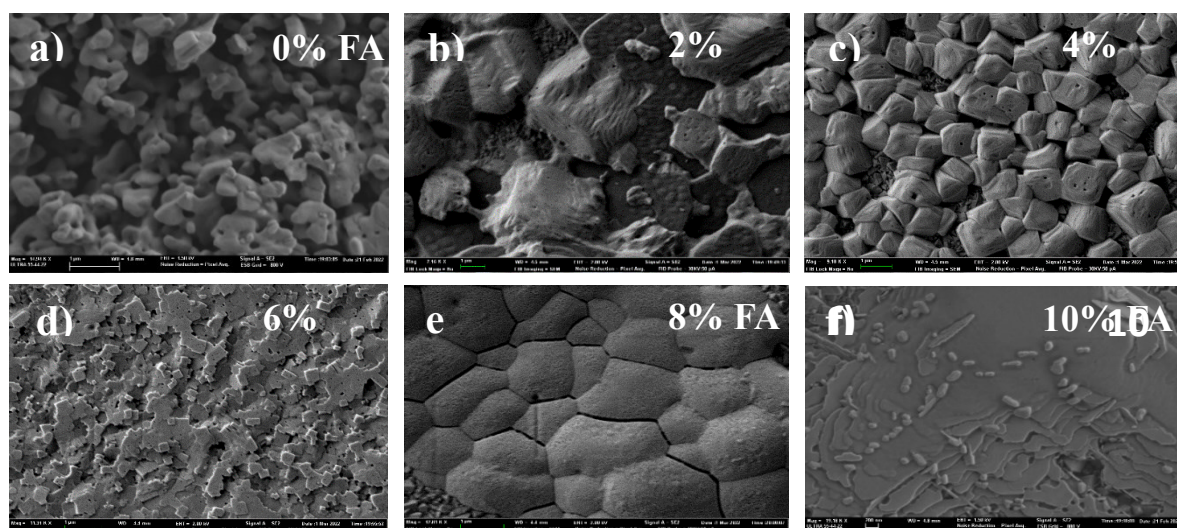


Figure IV. 19: Images SEM de $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$ pour différents films minces de pérovskite à halogénures mixtes a) $MAPbBr_3$; b) $MA_{0,98}FA_{0,02}PbBr_3$; c) $MA_{0,96}FA_{0,04}PbBr_3$; d) $MA_{0,94}FA_{0,06}PbBr_3$ et e) $MA_{0,9}FA_{0,1}PbBr_3$.

IV.2.5.3. Analyse des propriétés optiques des couches

L'absorption des différents films minces en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la figure IV.20a. Pour la couche de formamidinium (FA) à 10% (Figure IV.20a), l'absorption est la plus élevée, suivie par celles des films à 8% et 6% de FA. Les films à 2% et 4% de FA ont une absorption plus faible que la couche à 0% FA. En utilisant les données d'absorption, on peut déterminer la bande interdite des différents films minces de pérovskite. L'énergie ($h\nu$), le coefficient d'absorption Alpha (α) et $(\alpha \cdot h\nu)^2$ sont calculées selon la loi de Tauc pour construire les courbes de bande interdite présentées sur la figure IV.20b. Les mesures d'absorbance montrent que les films de pérovskite $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$ présentent une bonne absorption. Les

valeurs de la bande interdite sont comprises entre 1,92 eV et 2,33 eV. Ces valeurs de bande interdite sont très proches des valeurs acceptées, ce qui rend les films appropriés pour les dispositifs optoélectroniques [49-53]. Les courbes de bande interdite montrent que la bande interdite la plus basse est celle du film dopé à 6% FA avec la valeur de 1,92 eV et la bande interdite la plus élevée correspond à celle de 8% de FA (2,33 eV). Du point de vue des propriétés optiques, on peut dire que la couche à 6% de FA a une absorbance légèrement plus élevée que celle à 0% de FA et ayant également la bande interdite la plus basse. C'est le meilleur film.

Tableau IV. 6: Bande interdite calculée de différents films de pérovskite à halogénure mixte.

Band gap calculé à partir de l'UV visible		
Echantillons	Longueurs d'onde (nm)	Eg. (eV)
0%FA	626,00	1,97
2%FA	619,98	2,00
4%FA	551,07	2,25
6%FA	645,72	1,92
8%FA	539,09	2,33
10%FA	601,90	2,06

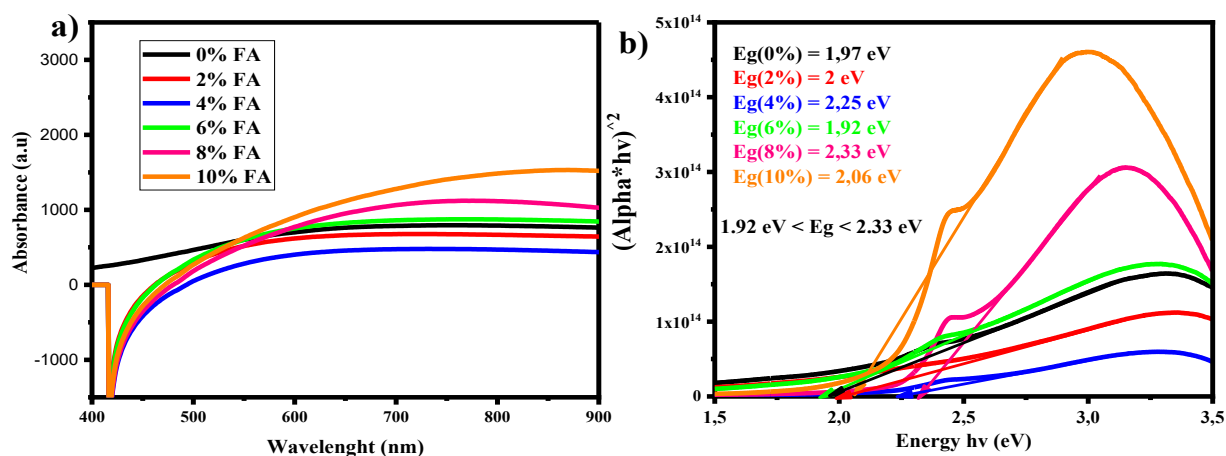


Figure 4. 1: 4.11a) Spectres d'absorption pour différents films de pérovskite à halogénure mixte 4.11b) Spectre de bande interdite pour différents films de pérovskite à halogénure mixte.

IV.2.5.4. Etude de dégradation

La dégradation des échantillons $MA_{1-x}FA_xPbBr_3$ a été examinée dans un environnement ambiant, c'est-à-dire qu'après les différentes caractérisations des échantillons frais, ils ont été laissés dans l'environnement ambiant pendant 4 semaines avant d'être analysés à nouveau. L'objectif était d'observer et de comprendre l'effet de l'humidité relative et de la teneur en eau sur les échantillons. Des changements structuraux, morphologiques et également des changements d'absorption sont observés. L'analyse structurale, dont les résultats sont présentés sur la figure IV.21, montre toujours les 2 pics principaux aux angles θ de 15° et 30° pour les plans cristallographiques (100) et (200) respectivement, mais avec une diminution de l'intensité de ces pics pour les échantillons vieillis. Cette diminution de l'intensité des pics, synonyme de dégradation, est beaucoup plus prononcée pour les films à 2%, 6% et 10% de FA (figure IV.21b, IV.21d et IV.21f). Pour les films à 0%, 4% et 8% de FA (figures IV.21a, IV.21c et IV.21e), la diminution est moins importante, notamment pour le film à 4% de FA. Du point de vue de la stabilité structurale, on peut dire que la couche à 4% de FA est la plus stable après la couche à 0% d'AF.

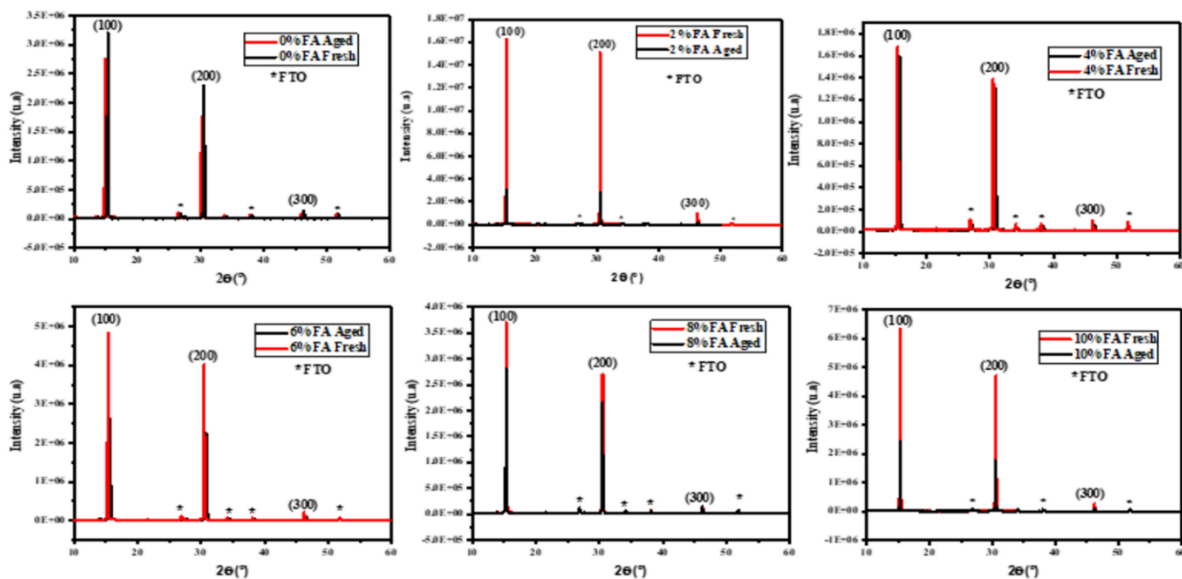


Figure IV. 20: Diagrammes XRD de la pérovskite de plomb halogénure dopée, fraîche et vieillie, après quatre semaines dans des conditions d'obscurité à une humidité de 10% conditions d'obscurité à 22% d'humidité.

La figure IV.22 montre des images MEB de la surface de différents films minces de pérovskite qui ont été affectés par l'humidité et les molécules d'eau présentes dans l'environnement. On peut voir des trous d'épingle, des vides et même des surfaces avec une dégradation avancée. Sur la figure IV.22, la meilleure surface est celle de l'échantillon à 6% de FA (figure IV.22d). Les

diagrammes d'absorption présentés dans la figure IV.23 montrent des coefficients d'absorption qui ont significativement diminué pour les films à 2%, 4%, 6% et 10% de FA (figure IV.23b, IV.23c, IV.23d et IV.23f). La diminution est moindre pour la couche de 8% de FA (figure IV.23e). De ces graphiques, on conclut que la couche de 8% FA est plus résistante à la dégradation en termes d'absorption.

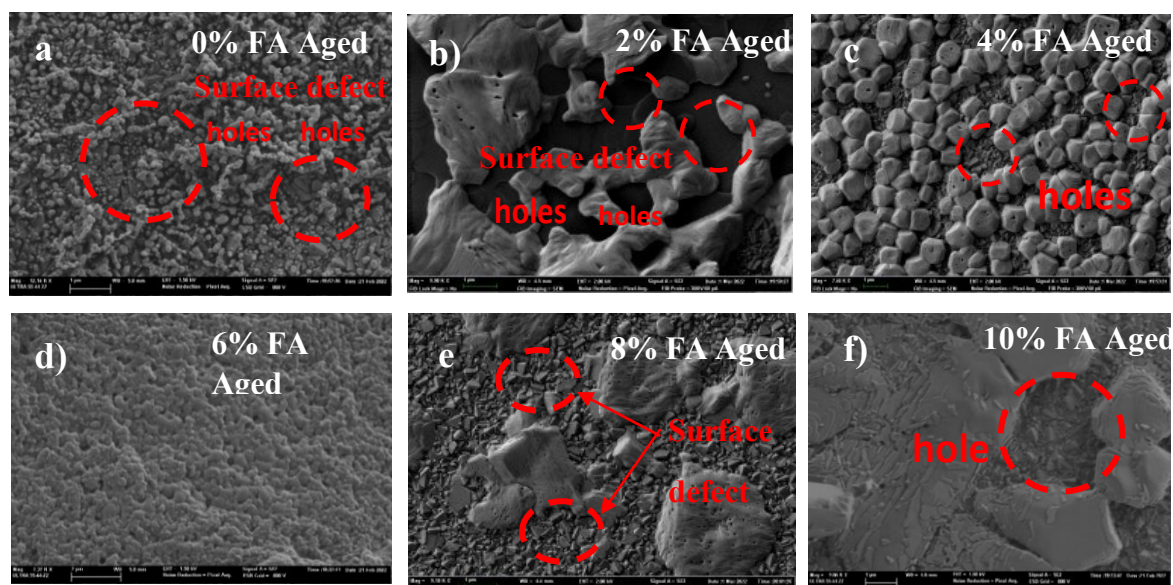


Figure IV. 21: Images MEB des surfaces dégradées de différentes pérovskites à base d'halogénure de plomb après quatre semaines dans des conditions d'obscurité et à une humidité de 10% dans des conditions d'obscurité à 22% d'humidité.

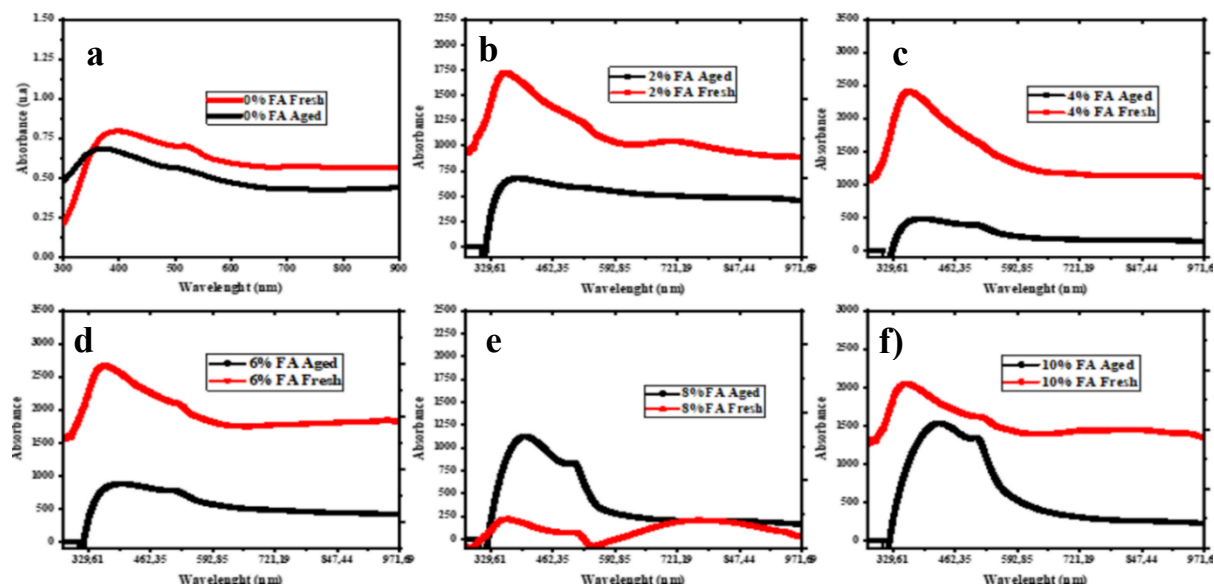


Figure IV. 22: Spectres d'absorption de la pérovskite de plomb aux halogénures mixtes fraîche et vieillie après quatre semaines dans des conditions d'obscurité et d'humidité de 22 %.

IV.2.6. Couches minces $FA_{1-x}MA_xPbBr_3$

IV.2.6.1. Analyse des propriétés structurales des couches

Dans cette étude, plusieurs pics dont l'intensité varie avec le pourcentage de méthylamonium (MA) incorporé sont observés. Tous les échantillons présentent un pic principal de plus forte intensité situé à l'angle 2θ de $26,84^\circ$ pour le plan cristallographique (111). Des pics de moindre intensité sont également observés aux angles 2θ de 15° , $34,11^\circ$ et $38,12^\circ$ correspondant respectivement aux plans (001), (012) et (112). En se basant sur les résultats de l'analyse aux rayons X de $FAPbBr_3$ trouvés dans la littérature, on constate un déplacement de la position des pics vers les angles les plus grands. En effet, les principaux pics de l'échantillon sans MA ($FAPbBr_3$) sont situés à environ 14° et 28° [54-56]. Bien que ces pics ne soient pas les pics principaux dans notre cas, ils sont toujours situés à 15° et 30° . Ce changement dans la position du pic principal à $26,84^\circ$ par rapport à la normale de 15° indique un changement dans la structure des films minces en raison de l'incorporation de MA. L'incorporation de MA avec un rayon atomique plus petit que celui de FA provoque une diminution des paramètres de réseau qui explique le déplacement des pics vers les grands angles. La bonne résolution et la non-duplication des pics montrent que les films minces sont monophasés. Les intensités des différents pics étant similaires, on peut dire que la structure cristalline des films minces n'est pas liée aux pourcentages de MA utilisés pour le dopage de $FA_{1-x}MA_xPbBr_3$. La taille des grains (D) des couches est comprise entre 452 nm et 501 nm (Tableau IV.7).

Tableau IV. 7: Taille des grains, densité de dislocation et les déformations du réseau des films minces $CsPbX_3$.

Echantillons	Granulométrie (nm)	Densité de Dislocation δ (nm^{-1})	Treillis déformation (ϵ)
2% MA	501	$3,98 \cdot 10^{-6}$	0.176
4% MA	461	$4,70 \cdot 10^{-6}$	0.192
6% MA	474	$4,45 \cdot 10^{-6}$	0.187
8% MA	480	$4,34 \cdot 10^{-6}$	0.185
10% MA	452	$4,89 \cdot 10^{-6}$	0.196

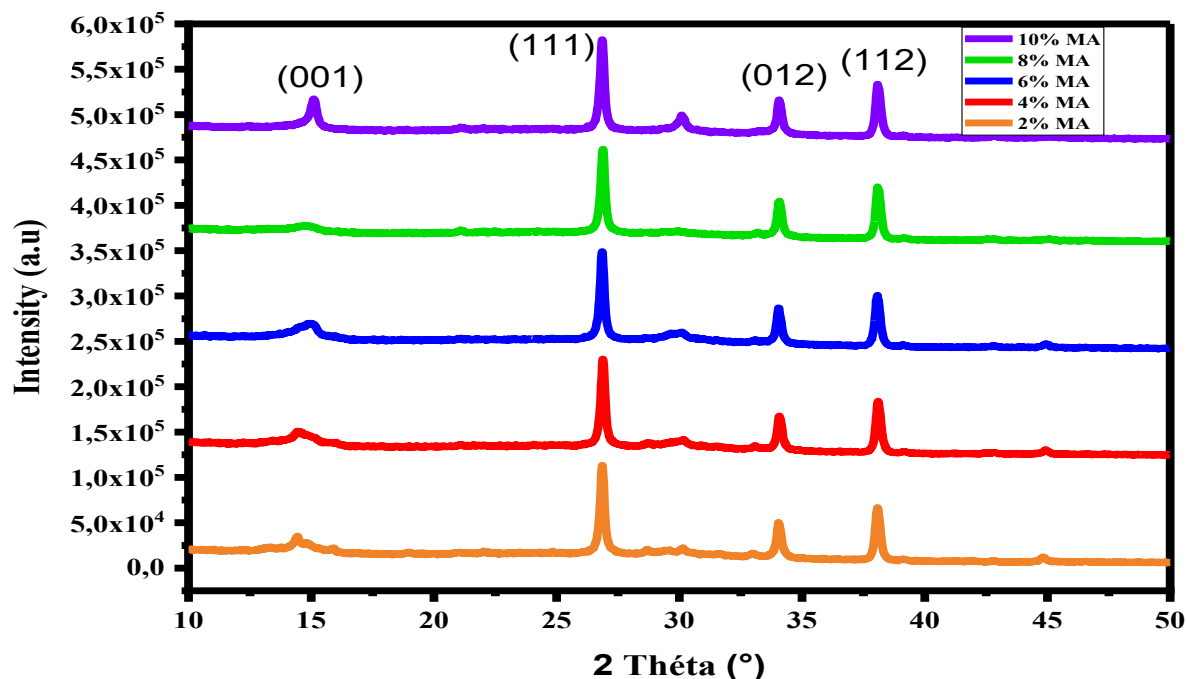


Figure IV. 23: Diagrammes de diffraction des rayons-X des films minces élaborés.

IV.2.6.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches

La morphologie de surface est observée pour voir la taille des grains des cristaux à la surface de l'échantillon. Plus la taille des grains est importante, meilleure est la surface de la couche. La figure IV.24 montre les images de surface des films minces qui ont été développés. La taille des grains à la surface des couches varie. Pour les couches à 6%, 8% et 10% MA (Figure IV.24c, IV.24d et IV.24e), on a des surfaces bien couvertes, denses, sans vides ni fissures, ce qui correspond à la surface souhaitée. La couche à 4% MA (figure IV.24b) présente une surface peu recouverte avec des granulométries très variables et présente quelques vides. La couche de 2% de MA présente une surface dense sans fissures ni vides mais un peu plus opaque. D'après ces images de surface, on peut dire que l'image de surface s'améliore avec le pourcentage de méthylamonium MA. La meilleure surface est celle de la couche de 10 % de MA qui est bien couverte, dense, sans trous d'épingle ni vides ou fissures, avec une bonne granulométrie.

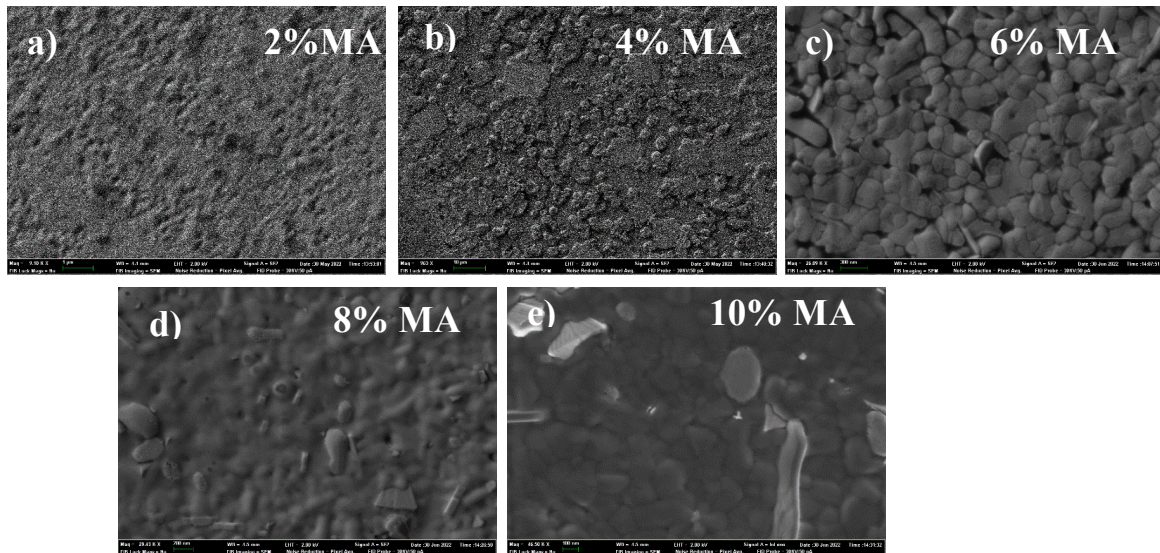


Figure IV. 24: Surface images des différentes couches minces a) 2%MA; b) 4%MA; c) 6%MA; d) 8%MA and e) 10%MA.

IV.2.6.3. Analyse des propriétés optiques des couches

La figure IV.25a montre les spectres d'absorption des différents films minces. L'absorption la plus élevée est celle de la couche de 10% de MA entre 300nm et environ 600nm, tandis que sur l'ensemble du spectre d'absorption visible (300nm - 900nm), les couches de 4% et 8% de MA ont les coefficients d'absorption les plus faibles. Entre 600 nm et 900 nm, la couche de 2 % de MA a le coefficient d'absorption de la lumière le plus élevé. À partir d'environ 700 nm, les absorptions sont presque égales à la différence de la couche de 2% de MA. Bien qu'il soit important qu'un film mince absorbe plus de lumière, il est encore plus important que ces rayons lumineux génèrent de nombreux excitons (paires électron-trou) pour rendre compte de l'efficacité du film. Pour ce faire, il faut déterminer l'énergie de la bande interdite, qui est indiquée ici dans la figure IV.25b. Plus la bande interdite est petite, plus le film est efficace, car les photons captés génèrent plus facilement des paires électron-trou. La bande interdite varie entre 2,40 eV et 2,68 eV comme le montre le tableau IV.8. On constate que la bande interdite diminue avec le pourcentage de MA (tableau IV.8). La plus petite bande interdite est celle de la couche à 10% MA et la plus grande celle de la couche à 2% MA. Les bandes interdites de tous les films minces élaborés sont du même ordre que celle de la couche à 0% MA (FAPbBr₃, $E_g = 2.3$ eV) mais légèrement supérieures. Cette légère supériorité peut se comprendre par l'incorporation de méthylamonium (MA) qui possède une bande interdite plus grande que celle du FA [57-60]. Cependant, on observe par la suite une contradiction dans l'évolution de la bande interdite en fonction du pourcentage (%) de MA. Normalement, lorsque le % de MA augmente,

la bande interdite devrait augmenter, mais ce n'est pas le cas ici. Cette contradiction pourrait s'expliquer par un probable non-absorption de la phase FA ou du moins l'absorption de la phase MA qui esquivé celle de FA au profit de la phase MA. Tout se passe comme si les couches se comportaient en termes de propriétés absorbantes comme des couches sans FA (MAPbBr_3). Ainsi, plus le % de MA augmente, plus la couche est absorbante et donc susceptible de générer des paires électron-trou.

Tableau IV. 8: Calcul de la bande interdite des différents pourcentages de méthylamonium MA.

Band gap calculé à partir de l'UV visible		
Echantillons	Longueurs d'onde (nm)	Eg (eV)
2% MA	462	2,68
4% MA	484	2,56
6% MA	490	2,53
8% MA	497	2,49
10% MA	516	2,40

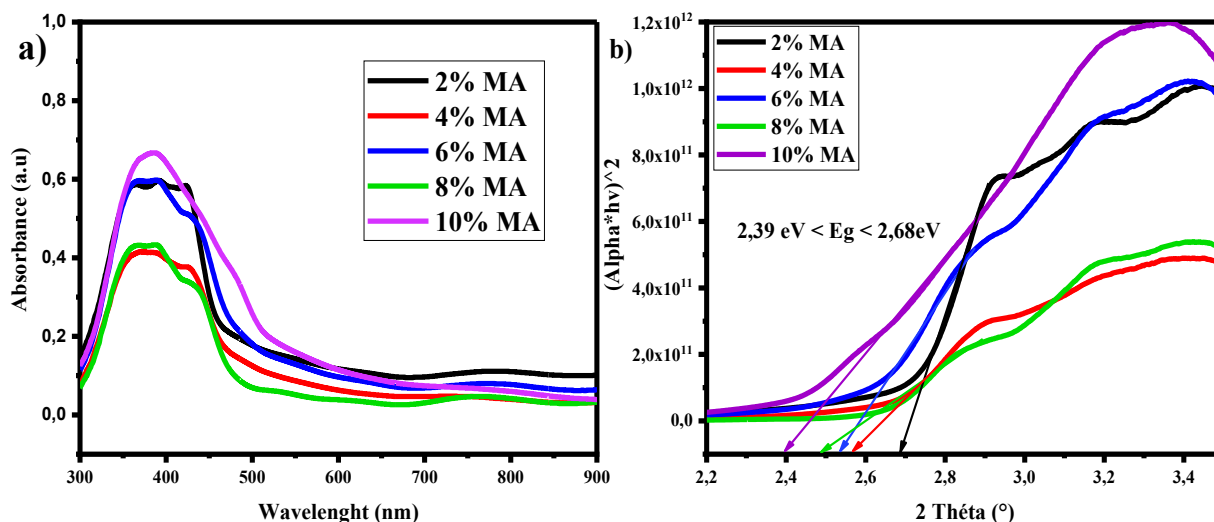


Figure VII. 1: Diagramme d'absorption des films minces (6.3a) et band gap (6.3b).

IV.2.6.4. Etude de dégradation

FAPbBr_3 a été dopé avec du méthylamonium MA à des taux compris entre 2% et 10% par pas de 2 afin d'observer l'effet du MA sur le vieillissement des films minces $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbBr}_3$. Les échantillons frais ont été analysés et caractérisés après une période de vieillissement de 4 semaines dans l'environnement ambiant. Les diagrammes XRD comparatifs des films minces

sont présentés dans la figure IV.26. Les tracés montrent que la diminution des pics est minimale pour tous les échantillons. On peut donc en déduire que les pourcentages de MA n'influencent pas le vieillissement des couches pendant les 4 semaines de l'étude. Tous les échantillons présentent une diminution de l'absorption de la lumière. L'écart le plus important entre l'absorption des films à l'état frais et l'absorption des films à l'état vieilli est observé pour les échantillons à 4 % et 8 % de MA. La différence la plus faible concerne la couche à 2 % de MA. Pour les couches contenant 6 % et 10 % de MA, la diminution de l'absorption est moyenne. A la fin des 4 semaines, les différentes absorptions sont proches de 0 a.u. sauf pour les couches à 2% MA et 10% MA qui sont encore plus proches de 0 entre 800nm et 900nm. Les éléments environnementaux ont donc altéré l'absorption des couches après les 4 semaines d'exposition dans le milieu ambiant. Cependant, les couches avec 2% et 10% de MA sont plus ou moins résistantes.

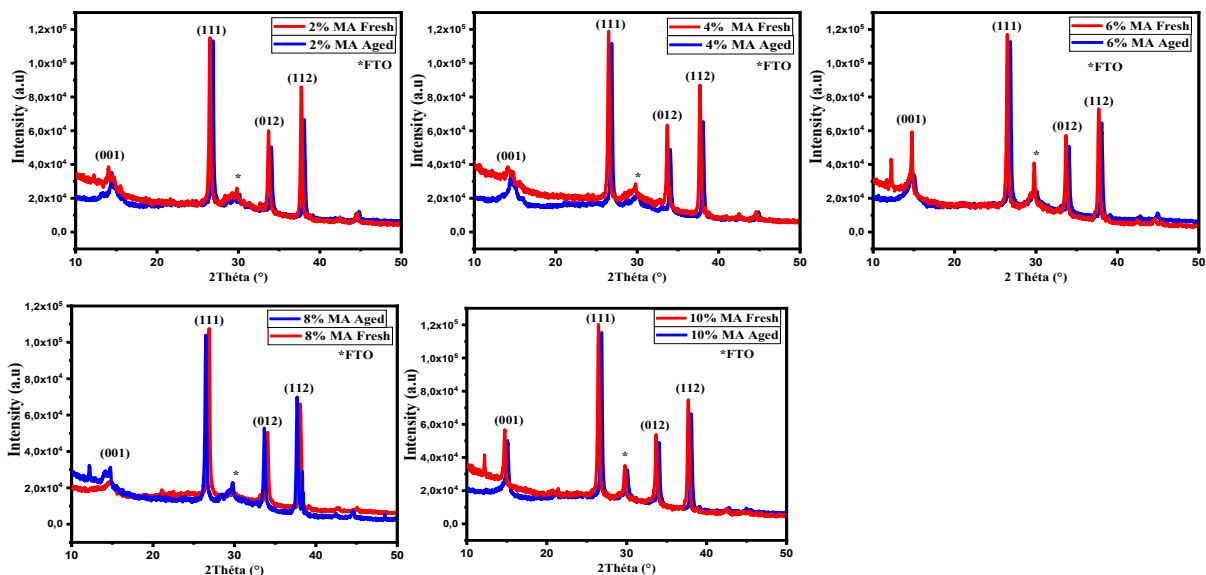


Figure IV. 25: Diagrammes comparatifs des films minces frais et âgés de 4 semaines.

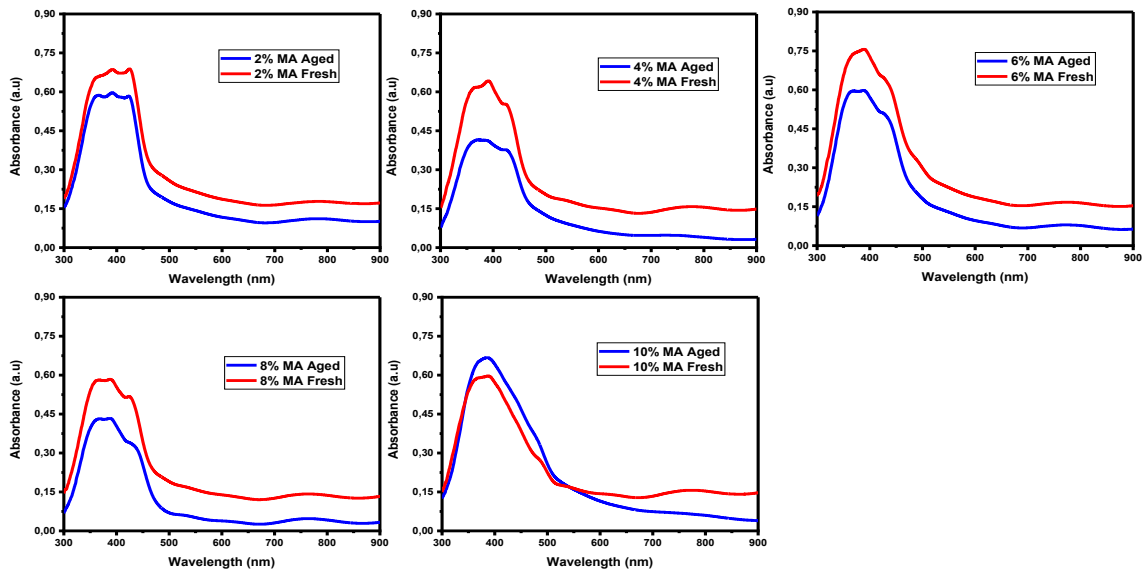


Figure IV. 26: Spectres comparative des absorptions des différents films minces frais et âgés de 4 semaines.

IV.2.7. Couches minces $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$

IV.2.7.1. Analyse des propriétés structurales des couches

La figure IV.27a montre les résultats de l'analyse XRD des films minces. Les différents pics situés à $26,45^\circ$, $33,67^\circ$, $37,70^\circ$ et $51,50^\circ$ correspondent aux plans cristallographiques (220), (210), (211) et (242), respectivement, en accord avec la structure de la pérovskite mixte I/Br dans le Cs. Les principaux pics des différents films sont situés aux angles 2θ de $26,45^\circ$ et $51,50^\circ$ pour les indices de Muller (220) et (242), respectivement. Ces deux pics principaux indiquent que les films minces préparés ont deux orientations cristallographiques préférées. Au-delà de ces deux pics principaux, deux autres pics plus petits sont détectés à 2θ de $33,67^\circ$ et $37,70^\circ$ correspondant aux indices de Muller de (210) et (211), respectivement. Une légère augmentation des pics est observée dans le cas de la substitution totale de Pb par Sn et une augmentation légèrement plus importante pour la substitution partielle de Pb, ce qui est en accord avec la taille des grains comme indiqué dans la Figure IV.27b. L'absence de déplacement des pics vers des angles 2θ plus grands ou plus petits dans les cas des couches de substitution partielle et totale, par rapport aux pics de la couche sans substitution de Pb, indique non seulement qu'il n'y a pas de position interstitielle, mais aussi que les rayons ioniques du plomb (Pb^{2+}) et de l'étain (Sn^{2+}) sont en effet similaires [61]. Il n'y a donc pas de déformation structurale. L'incorporation de Sn limite la tendance à la séparation des pics, ce qui confère aux films une structure monophasée. Par l'analyse de la structure cristalline des couches, on peut

dire que toutes les couches ont la même phase pérovskite, ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [62,63]. De plus, la largeur maximale à mi-hauteur des pics (220) montre une amélioration de la cristallinité lors de l'ajout de Sn, et la meilleure cristallinité est celle de la couche partiellement substituée ($\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$).

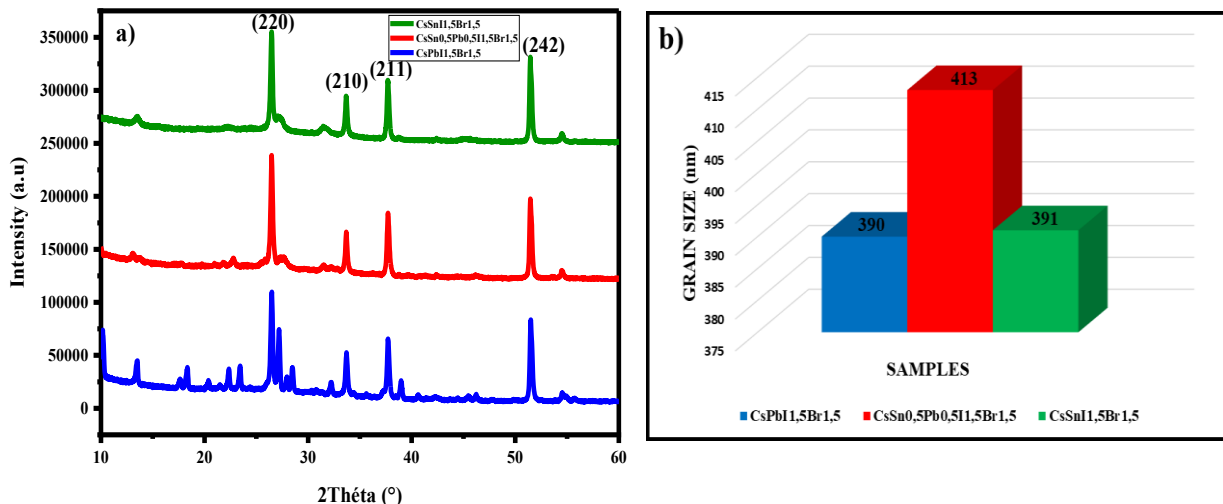


Figure IV. 27: XRD des couches minces aux halogénures mixés Iode-Brome 50 : 50 avec substitution du plomb 5.9a) et l'histogramme de la taille des grains en 5.9b).

IV.2.7.2. Analyse de la morphologie des surfaces des couches

Comme le montre la Figure IV.28, l'effet du rapport $[\text{Pb}]/[\text{Sn}]$ est visible dans les images de surface des différents films minces. La plus petite taille de grain est celle du $\text{CsPbI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$ non substitué, tandis que la plus grande taille de grain correspond à la couche partiellement substituée au Pb ($\text{CsPb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$). La couche entièrement substituée au Pb ($\text{CsSnI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$) a une taille de grain intermédiaire. Cette amélioration de la taille des grains peut être due à la croissance cristalline qui diminue la nucléation des cristaux et conduit à une plus grande cristallinité, [64,65] et une diminution des défauts à l'état de piège qui favorise la diminution de la recombinaison non radiative à la surface [66, 67]. Cet ordre de taille des grains a été confirmé par les résultats de la diffraction des rayons-X (Figure IV.28b). Cependant, il faut noter que la meilleure couche en termes de taille de grain est obtenue pour une incorporation modérée de Sn, ce qui est cohérent avec les résultats trouvés dans la littérature [68-70]. Les images de surface des films minces de $\text{CsPb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$ et $\text{CsPbI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$ montrent des surfaces bien revêtues sans trous ni vides ou fissures, alors que celle de $\text{CsSnI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$ présente des vides.

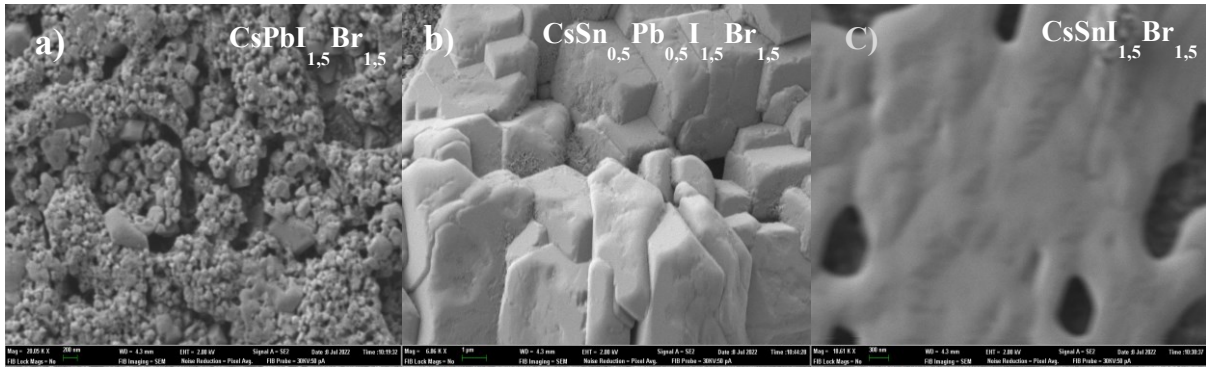


Figure IV. 28: Images de surface par microscopie électronique à balayage SEM des couches minces aux halogénures mixtes Iode-Brome avec substitution du plomb 50 :50, VIII.2a) $CsPbI_{1,5}Br_{1,5}$; VIII.2b) $CsSn_{0,5}Pb_{0,5}I_{1,5}Br_{1,5}$ et VIII.2c) $CsSnI_{1,5}Br_{1,5}$.

IV.2.7.3. Analyse des propriétés optiques des couches

Des mesures d'absorption optique des films minces ont été effectuées pour analyser leurs propriétés optiques. La figure IV.29a montre les coefficients optiques sur le spectre visible de 300 nm à 900 nm de longueur d'onde. Tous les films minces ont leurs maxima d'absorption entre environ 350 nm et 500 nm. La couche sans substitution de Pb présente des coefficients d'absorption plus élevés que les couches avec substitution partielle et totale de Sn. La couche partiellement dopée présente une absorption moyenne. Si l'on examine la bande interdite, on constate que la couche avec substitution totale de Pb par Sn est plus susceptible de générer des excitons plus facilement, tandis que la couche avec substitution partielle génère des paires électron-trou avec plus de difficulté. Cela montre une fois de plus qu'il ne suffit pas d'absorber plus de photons, mais que les photons doivent avoir l'énergie nécessaire pour créer les paires électron-trou. Les bandes interdites se situent entre 1,44 eV et 2,16 eV, comme le montre la figure IV.29b. On peut dire que le mélange iode-brome ($I_{1,5}/Br_{1,5}$) et l'incorporation de Sn ont permis de réduire la bande interdite à des valeurs intermédiaires et que la bande interdite de $CsPbI_3$ est d'environ 1,74 eV et celle de $CsPbBr_3$ de 2,27 eV.

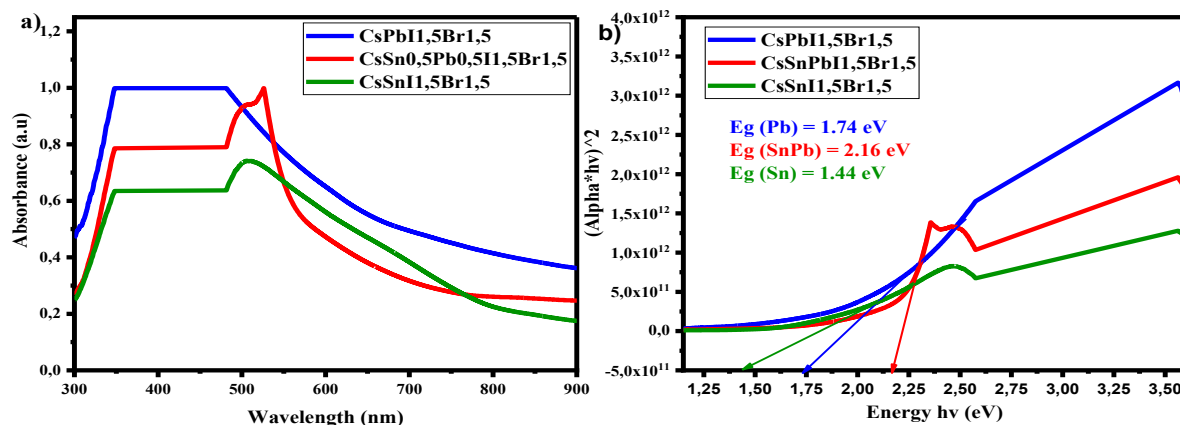


Figure IV. 29: Diagrammes d'absorption des couches minces aux halogénures mixtes Iode-Brome 50 :50 avec substitution du plomb 5.11a) et du band gap 5.11b).

IV.2.7.4. Etude de dégradation

L'un des principaux problèmes des pérovskites est leur vulnérabilité à l'oxygène et à l'humidité [71-75]. Ainsi, les pérovskites se dégradent plus rapidement lorsqu'elles sont exposées à l'environnement ambiant, ce qui entraîne leur instabilité structurelle. Dans cette étude, nous avons incorporé du Sn pour résoudre le problème de toxicité du Pb et la dégradation rapide des pérovskites CsPb_{1-x}Sn_xI_{1,5}Br_{1,5} (x = 0, 0,5 et 1). Après les différentes analyses des échantillons frais, ceux-ci ont été stockés dans l'environnement ambiant pendant 4 semaines. Dans la figure IV.30, les résultats de la diffraction des rayons X après 4 semaines sont comparés aux résultats des échantillons frais. L'on peut apercevoir sur les Figure IV.30a (0% Sn), Figure IV.30b (50% Sn), et Figure IV.30c (100% Sn) qu'il n'y a pas de diminution significative des pics de diffraction. Par conséquent, on peut confirmer d'un point de vue structurel que Sn a amélioré la stabilité des différents échantillons [76-85]. Dans la Figure IV.31, nous pouvons voir une diminution modérée des coefficients d'absorption de l'échantillon Sn 0% (Fig. IV.31a), tandis que la diminution est un peu plus importante pour les échantillons Sn 50% et Sn 100% (Figure IV.31b et IV.31c, respectivement). Ces diminutions de coefficients d'absorption démontrent la dégradation des échantillons suite à l'exposition dans le milieu ambiant. Cependant, il faut noter que la couche à 0% Sn (CsPbI_{1,5}Br_{1,5}) est plus résistante que les couches contenant du Sn (CsPb_{0,5}Sn_{0,5}I_{1,5}Br_{1,5} et CsSnI_{1,5}Br_{1,5}) au niveau de leurs propriétés optiques.

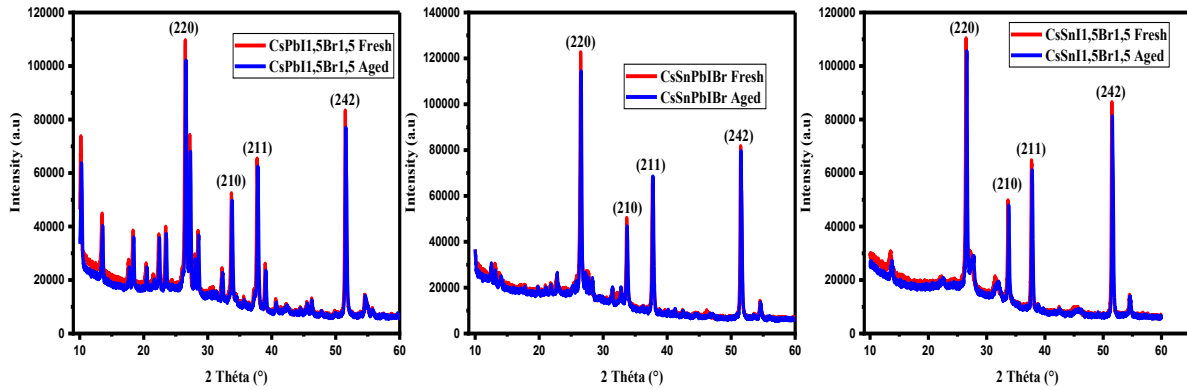


Figure IV. 30: Diagrammes Comparatifs des XRD des films minces frais and âgés de 4 semaines a) $CsPbI_{1,5}Br_{1,5}$; b) $CsSnI_{1,5}Br_{1,5}$. et c) $CsSn_{0,5}Pb_{0,5}I_{1,5}Br_{1,5}$.

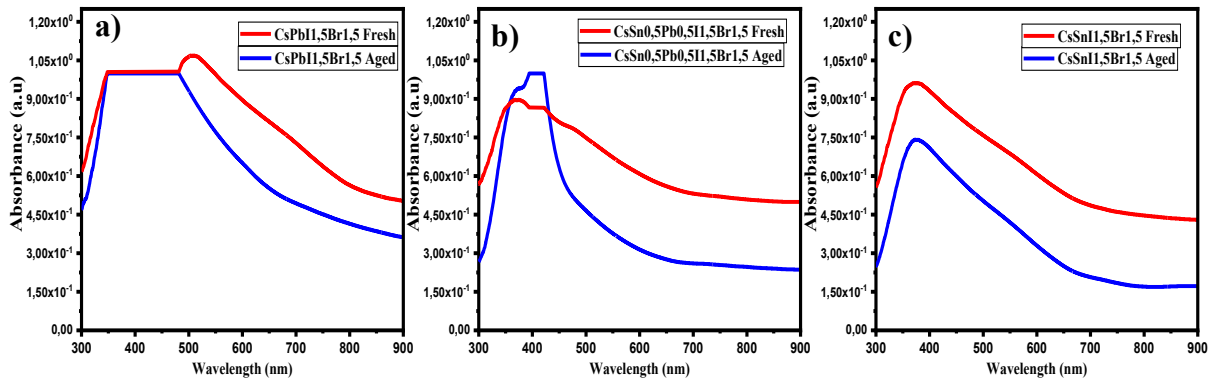


Figure IV. 31: Diagrammes Comparatifs des coefficients d'absorption des films minces frais and âgés de 4 semaines a) $CsPbI_{1,5}Br_{1,5}$, b) $CsPb_{0,5}Sn_{0,5}I_{1,5}Br_{1,5}$, c) $CsSnI_{1,5}Br_{1,5}$.

IV.3. Conclusion

Ce dernier chapitre a porté sur la discussion des différents résultats obtenus lors du présent travail de recherche. La diffraction des rayons-X des différentes couches minces élaborées permet d'affirmer que les couches ont une structure pérovskite. Ces structures pérovskites sont bien adaptées pour leur utilisation tant que couches absorbante dans les cellules solaires photovoltaïques. Le MEB ainsi que l'AFM ont été des outils pour la détermination des images de surface et la rugosité des couches minces. Ces analyses ont montré que les couches en grande majorité ont des surfaces bien couvertes, denses et une bonne rugosité. Les couches minces élaborées donnent de bons coefficients d'absorption dans UV-visible. La bonne absorption des couches minces vient appuyer les résultats du MEB et de l'AFM.

Une étude de dégradation des couches minces a été réalisée. En effet, après les caractérisations des couches fraîches, elles ont été exposées dans le milieu ambiant pendant 4 semaines. Au bout des quatre semaines les couches ont été de nouveau caractérisées. Les résultats des caractérisations des films âgés sont confrontés aux résultats des caractérisations des films frais pour déterminer l'état de dégradation des différentes propriétés des couches minces. Il ressort de cette étude de dégradation que les couches minces élaborées ont été moins altérées que nous l'imaginions selon les propriétés.

Références chapitre IV

- [1] Bouich, A., Mari-Guaita, J., Bouich, A., Pradas, I. G., & Mari, B. (2022). Towards Manufacture Stable Lead Perovskite APbI₃ (A= Cs, MA, FA) Based Solar Cells with Low-Cost Techniques. *Eng. Proc.* 2021, 12, 81.
- [2] Xie, W. T., Dai, Y. J., Wang, R. Z., & Sumathy, K. (2011). Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(6), 2588-2606.
- [3] D.M. Jang, K. Park, D.H. Kim, J. Park, F. Shojaei, H.S. Kang, J.K. Song, Reversible halide exchange reaction of organometal trihalide perovskite colloidal nanocrystals for full-range band gap tuning, *Nano Lett.* 15 (8) (2015) 5191–5199.
- [4] A. Bouich, B. Mari, L. Atourki, S. Ullah, M.E. Touhami, Shedding light on the effect of diethyl ether antisolvent on the growth of (CH₃NH₃) PbI₃ thin films, *JOM* 73 (2) (2021) 551–557.
- [5] Kugel, K. I., & Khomskii, D. I. (1973). Crystal-structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 64, 1429-1439.
- [6] Greenwald, S., & Smart, J. S. (1950). Deformations in the crystal structures of anti-ferromagnetic compounds. *Nature*, 166(4221), 523-524.
- [7] Yang, H., Long, Y., Zhu, Y., Zhao, Z., Ma, P., Jin, J., & Ma, J. (2017). Crystal lattice distortion in ultrathin Co (OH)₂ nanosheets inducing elongated Co–O OH bonds for highly efficient oxygen evolution reaction. *Green Chemistry*, 19(24), 5809-5817.
- [8] Chai, Y., Chen, Y., Shen, J., Ni, M., Wang, B., Li, D., ... & Wang, X. (2021). Distortion of the coordination structure and high symmetry of the crystal structure in In₄SnS₈ microflowers for enhancing visible-light photocatalytic CO₂ reduction. *Acs Catalysis*, 11(17), 11029-11039.
- [9] Dunne, F. P. E., Kiwanuka, R., & Wilkinson, A. J. (2012). Crystal plasticity analysis of micro-deformation, lattice rotation and geometrically necessary dislocation density. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 468(2145), 2509-2531.
- [10] Stefanovic, P., Haataja, M., & Provatas, N. (2009). Phase field crystal study of deformation and plasticity in nanocrystalline materials. *Physical Review E*, 80(4), 046107.

-
- [11] Asghar, M. I., Zhang, J., Wang, H., & Lund, P. D. (2017). Device stability of perovskite solar cells—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 131-146.
- [12] Niu, G., Guo, X., & Wang, L. (2015). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 8970-8980.
- [13] Bryant, D., Aristidou, N., Pont, S., Sanchez-Molina, I., Chotchunangatchaval, T., Wheeler, S., ... & Haque, S. A. (2016). Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 9(5), 1655-1660.
- [14] Mesquita, I., Andrade, L., & Mendes, A. (2018). Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2471-2489.
- [15] Meng, L., You, J., & Yang, Y. (2018). Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications. *Nature communications*, 9(1), 5265.
- [16] Ava, T. T., Al Mamun, A., Marsillac, S., & Namkoong, G. (2019). A review: thermal stability of methylammonium lead halide based perovskite solar cells. *Applied Sciences*, 9(1), 188.
- [17] Wang, R., Mujahid, M., Duan, Y., Wang, Z. K., Xue, J., & Yang, Y. (2019). A review of perovskites solar cell stability. *Advanced Functional Materials*, 29(47), 1808843.
- [18] Abazari, R., & Sanati, S. (2013). Perovskite LaFeO₃ nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol-OT: morphology, crystal structure, and their optical properties. *Superlattices and Microstructures*, 64, 148-157.
- [19] Oviedo, F., Ren, Z., Sun, S., Settens, C., Liu, Z., Hartono, N. T. P., ... & Buonassisi, T. (2019). Fast and interpretable classification of small X-ray diffraction datasets using data augmentation and deep neural networks. *npj Computational Materials*, 5(1), 60.
- [20] Ito, E., & Matsui, Y. (1978). Synthesis and crystal-chemical characterization of MgSiO₃ perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(2), 443-450.
- [21] Wakamiya, A., Endo, M., Sasamori, T., Tokitoh, N., Ogomi, Y., Hayase, S., & Murata, Y. (2014). Reproducible fabrication of efficient perovskite-based solar cells: X-ray crystallographic studies on the formation of CH₃NH₃PbI₃ layers. *Chemistry Letters*, 43(5), 711-713.

-
- [22] Corker, D. L., Glazer, A. M., Dec, J., Roleder, K., & Whatmore, R. W. (1997). A re-investigation of the crystal structure of the perovskite PbZrO_3 by X-ray and neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(1), 135-142.
- [23] Wang, K., & Li, J. F. (2007). Analysis of crystallographic evolution in (Na, K) NbO_3 -based lead-free piezoceramics by X-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 91(26).
- [24] Zhang, M., Zheng, Z., Fu, Q., Chen, Z., He, J., Zhang, S., ... & Luo, W. (2017). Growth and characterization of all-inorganic lead halide perovskite semiconductor CsPbBr_3 single crystals. *CrystEngComm*, 19(45), 6797-6803.
- [25] Oku, T. (2015). Crystal structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and related perovskite compounds used for solar cells. *Solar Cells-New Approaches and Reviews*, 1, 77-92.
- [26] Petkov, V., Gateshki, M., Niederberger, M., & Ren, Y. (2006). Atomic-scale structure of nanocrystalline $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 1, 0.5, 0$) by x-ray diffraction and the atomic pair distribution function technique. *Chemistry of materials*, 18(3), 814-821.
- [27] Elton, L. R. B., & Jackson, D. F. (1966). X-ray diffraction and the Bragg law. *American Journal of Physics*, 34(11), 1036-1038.
- [28] Kacher, J., Landon, C., Adams, B. L., & Fullwood, D. (2009). Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis. *Ultramicroscopy*, 109(9), 1148-1156.
- [29] Jauncey, G. E. M. (1924). The scattering of x-rays and Bragg's law. *Proceedings of the national academy of sciences*, 10(2), 57-60.
- [30] Humphreys, C. J. (2013). The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 69(1), 45-50.
- [31] Cole, H. (1970). Bragg's law and energy sensitive detectors. *Journal of Applied Crystallography*, 3(5), 405-406.
- [32] Greenberg, B. (1989). Bragg's law with refraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 45(3), 238-241.
- [33] Liu, K., Schmedake, T. A., & Tsu, R. (2008). A comparative study of colloidal silica spheres: Photonic crystals versus Bragg's law. *Physics Letters A*, 372(24), 4517-4520.

-
- [34] Zhu, Y., Inada, H., Nakamura, K., & Wall, J. (2009). Imaging single atoms using secondary electrons with an aberration-corrected electron microscope. *Nature materials*, 8(10), 808-812.
- [35] Seiler, H. (1983). Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 54(11), R1-R18.
- [36] Suganuma, T. (1985). Measurement of surface topography using SEM with two secondary electron detectors. *Microscopy*, 34(4), 328-337.
- [37] Thiel, B. L., & Toth, M. (2005). Secondary electron contrast in low-vacuum/environmental scanning electron microscopy of dielectrics. *Journal of applied physics*, 97(5).
- [38] Cazaux, J. (2012). From the physics of secondary electron emission to image contrasts in scanning electron microscopy. *Journal of electron microscopy*, 61(5), 261-284.
- [39] Haugstad, G. (2012). *Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications*. John Wiley & Sons.
- [40] Shakoury, R., Arman, A., Țălu, Ș., Dastan, D., Luna, C., & Rezaee, S. (2020). Stereometric analysis of TiO₂ thin films deposited by electron beam ion assisted. *Optical and Quantum Electronics*, 52(5), 270.
- [41] Shirazi, M. M. A., Kargari, A., Bazgir, S., Tabatabaei, M., Shirazi, M. J. A., Abdullah, M. S., ... & Ismail, A. F. (2013). Characterization of electrospun polystyrene membrane for treatment of biodiesel's water-washing effluent using atomic force microscopy. *Desalination*, 329, 1-8.
- [42] Morris, V. J., Kirby, A. R., & Gunning, P. A. (2009). *Atomic force microscopy for biologists*. World Scientific.
- [43] Maivald, P., Butt, H. J., Gould, S. A. C., Prater, C. B., Drake, B., Gurley, J. A., ... & Hansma, P. K. (1991). Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope. *Nanotechnology*, 2(2), 103.
- [44] Larena, A., Millán, F., Pérez, G., & Pinto, G. (2002). Effect of surface roughness on the optical properties of multilayer polymer films. *Applied Surface Science*, 187(3-4), 339-346.
- [45] Y. Doumbia, A. Bouich, B.M. Soucase, D. Soro, Investigation of the stability and efficiency of MA-doped FAPbBr₃ thin films for solar cells, *Optic. Mater.* 135 (2023) 113321.

-
- [46] 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.
- [47] Tang, Y., Li, W., Feng, P., Zhou, M., Wang, K., Wang, Y., ... & Jiang, K. (2020). High-performance manganese hexacyanoferrate with cubic structure as superior cathode material for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 30(10), 1908754.
- [48] Kuo, P. H., & Du, J. (2019). Lithium Ion Diffusion Mechanism and Associated Defect Behaviors in Crystalline $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Solid-State Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(45), 27385-27398.
- [49] A. Bouich, J.C. Torres, H. Chfii, J. Mari-Guaita, Y.H. Khattak, F. Baig, P. Palacios, Delafossite as hole transport layer a new pathway for efficient perovskite-based solar sells: Insight from experimental, DFT and numerical analysis, *Solar Energy* 250 (2023) 18–32.
- [50] J. Mari-Guaita, A. Bouich, B. Mari, Shedding light on phase stability and surface engineering of formamidinium lead iodide (FAPbI_3) thin films for solar cells, *Engineering Proceedings* 12 (1) (2021) 1.
- [51] Doumbia, Y., Bouich, A., Soucasse, B. M., & Soro, D. (2023). Investigation of the stability and efficiency of MA-doped FAPbBr_3 thin films for solar cells. *Optical Materials*, 135, 113321.
- [52] Ndione, P. F., Li, Z., & Zhu, K. (2016). Effects of alloying on the optical properties of organic–inorganic lead halide perovskite thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(33), 7775-7782.
- [53] Fateev, S. A., Petrov, A. A., Marchenko, E. I., Zubavichus, Y. V., Khrustalev, V. N., Petrov, A. V., ... & Tarasov, A. B. (2021). FA_2PbBr_4 : synthesis, structure, and unusual optical properties of two polymorphs of formamidinium-based layered (110) hybrid perovskite. *Chemistry of Materials*, 33(5), 1900-1907.
- [54] Slimi, B., Mollar, M., Ben Assaker, I., Kriaa, A., Chtourou, R., & Mari, B. (2017). Synthesis and characterization of perovskite $\text{FAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ thin films for solar cells. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 148, 835-844.

-
- [55] 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.
- [56] Xie, B., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2022). Fabrication of an FAPbBr3/g-C3N4 heterojunction to enhance NO removal efficiency under visible-light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132968.
- [57] Amat, A., Mosconi, E., Ronca, E., Quarti, C., Umari, P., Nazeeruddin, M. K., ... & De Angelis, F. (2014). Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting. *Nano letters*, 14(6), 3608-3616.
- [58] Liu, N., & Yam, C. (2018). First-principles study of intrinsic defects in formamidinium lead triiodide perovskite solar cell absorbers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(10), 6800-6804.
- [58] Galkowski, K., Mitioglu, A., Miyata, A., Plochocka, P., Portugall, O., Eperon, G. E., ... & Nicholas, R. J. (2016). Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors. *Energy & Environmental Science*, 9(3), 962-970.
- [59] Prasanna, R., Gold-Parker, A., Leijtens, T., Conings, B., Babayigit, A., Boyen, H. G., ... & McGehee, M. D. (2017). Band gap tuning via lattice contraction and octahedral tilting in perovskite materials for photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 139(32), 11117-11124.
- [60] Wei, H., Chen, S., Zhao, J., Yu, Z., & Huang, J. (2020). Is formamidinium always more stable than methylammonium?. *Chemistry of Materials*, 32(6), 2501-2507.
- [61] Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S. S., Lam, Y. M., Grätzel, M., ... & Sum, T. C. (2013). Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH3NH3PbI3. *Science*, 342(6156), 344-347.
- [62] Bouich, A., Marí-Guaita, J., Bouich, A., Pradas, I. G., & Marí, B. (2022). Towards manufacture stable lead perovskite APbI3 (A= Cs, MA, FA) based solar cells with low-cost techniques. *Engineering Proceedings*, 12(1), 81.
- [63] Diau, E. W. G., Jokar, E., & Rameez, M. (2019). Strategies to improve performance and stability for tin-based perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 4(8), 1930-1937.
-

-
- [64] Zhang, Z., Kumar Baranwal, A., Razey Sahamir, S., Kapil, G., Sanehira, Y., Chen, M., ... & Hayase, S. (2021). Large Grain Growth and Energy Alignment Optimization by Diethylammonium Iodide Substitution at A Site in Lead-Free Tin Halide Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 5(11), 2100633.
- [65] Aydin, E., De Bastiani, M., & De Wolf, S. (2019). Defect and contact passivation for perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 31(25), 1900428.
- [66] Chowdhury, T. H., Kaneko, R., Kaneko, T., Sodeyama, K., Lee, J. J., & Islam, A. (2022). Electronic defect passivation of FASnI₃ films by simultaneous hydrogen-bonding and chlorine co-ordination for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133745.
- [67] Berhe, T. A., Su, W. N., Chen, C. H., Pan, C. J., Cheng, J. H., Chen, H. M., ... & Hwang, B. J. (2016). Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science*, 9(2), 323-356.
- [68] Akin, S., Altintas, Y., Mutlugun, E., & Sonmezoglu, S. (2019). Cesiumlead based inorganic perovskite quantum-dots as interfacial layer for highly stable perovskite solar cells with exceeding 21% efficiency. *Nano Energy*, 60, 557-566.
- [69] El Mouden, A., El Messaoudi, N., El Guerraf, A., Bouich, A., Mehmeti, V., Lacherai, A., ... & Sher, F. (2023). Multifunctional cobalt oxide nanocomposites for efficient removal of heavy metals from aqueous solutions. *Chemosphere*, 317, 137922.
- [70] Cao, H., Dong, Z., Qiu, Y., Li, J., Wang, Y., Li, Z., ... & Yin, S. (2020). Precursor Engineering of Vapor-Exchange Processes for 20%-Efficient 1 cm² Inverted-Structure Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(37), 41303-41311.
- [71] Chen, Q., Zhou, H., Song, T. B., Luo, S., Hong, Z., Duan, H. S., ... & Yang, Y. (2014). Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano letters*, 14(7), 4158-4163.
- [72] Chen, W., Chen, H., Xu, G., Xue, R., Wang, S., Li, Y., & Li, Y. (2019). Precise control of crystal growth for highly efficient CsPbI₂Br perovskite solar cells. *Joule*, 3(1), 191-204.
- [73] Lan, C. W., Lan, W. C., Lee, T. F., Yu, A., Yang, Y. M., Hsu, W. C., ... & Yang, A. (2012). Grain control in directional solidification of photovoltaic silicon. *Journal of Crystal Growth*, 360, 68-75.
-

-
- [74] Zhang, Y., Chou, J. B., Li, J., Li, H., Du, Q., Yadav, A., ... & Hu, J. (2019). Broadband transparent optical phase change materials for high-performance nonvolatile photonics. *Nature communications*, 10(1), 4279.
- [75] Kara, D. A., Cirak, D., & Gultekin, B. (2022). Decreased surface defects and non-radiative recombination via the passivation of the halide perovskite film by 2-thiophenecarboxylic acid in triple-cation perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(17), 10384-10393.
- [76] Schaefer, M., Fournelle, R. A., & Liang, J. (1998). Theory for intermetallic phase growth between Cu and liquid Sn-Pb solder based on grain boundary diffusion control. *Journal of electronic materials*, 27, 1167-1176.
- [77] Abdel-Shakour, M., Chowdhury, T. H., Matsuishi, K., Bedja, I., Moritomo, Y., & Islam, A. (2021). High-efficiency tin halide perovskite solar cells: the chemistry of tin (II) compounds and their interaction with Lewis base additives during perovskite film formation. *Solar rrl*, 5(1), 2000606.
- [78] Bouich, A., Torres, J. C., Chfii, H., Marí-Guaita, J., Khattak, Y. H., Baig, F., ... & Palacios, P. (2023). Delafossite as hole transport layer a new pathway for efficient perovskite-based solar cells: Insight from experimental, DFT and numerical analysis. *Solar Energy*, 250, 18-32.
- [79] Asghar, M. I., Zhang, J., Wang, H., & Lund, P. D. (2017). Device stability of perovskite solar cells—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 131-146.
- [80] Bouich, A., Marí-Guaita, J., Soucase, B. M., & Palacios, P. (2023). Bright future by enhancing the stability of methylammonium lead triiodide perovskites thin films through Rb, Cs and Li as dopants. *Materials Research Bulletin*, 163, 112213.
- [81] Uddin, A., Upama, M. B., Yi, H., & Duan, L. (2019). Encapsulation of organic and perovskite solar cells: A review. *Coatings*, 9(2), 65.
- [82] Lan, C. W., Lan, W. C., Lee, T. F., Yu, A., Yang, Y. M., Hsu, W. C., ... & Yang, A. (2012). Grain control in directional solidification of photovoltaic silicon. *Journal of Crystal Growth*, 360, 68-75.
- [83] Bouich, A. (2021). *Study and characterization of hybrid perovskites and copper-indium-gallium selenide thin films for tandem solar cells* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
-

-
- [84] Abdel-Shakour, M., Chowdhury, T. H., Matsuishi, K., Bedja, I., Moritomo, Y., & Islam, A. (2021). High-efficiency tin halide perovskite solar cells: the chemistry of tin (II) compounds and their interaction with Lewis base additives during perovskite film formation. *Solar rrl*, 5(1), 2000606.
- [85] Bouich, A., Ullah, S., Ullah, H., Mari, B., Hartiti, B., Ebn Touhami, M., & Santos, D. M. F. (2019). Deposit on different back contacts: To high-quality CuInGaS 2 thin films for photovoltaic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 20832-20839.
- [86] Zhou, Y., Game, O. S., Pang, S., & Padture, N. P. (2015). Microstructures of organometal trihalide perovskites for solar cells: their evolution from solutions and characterization. *The journal of physical chemistry letters*, 6(23), 4827-4839.
- [87] Zhou, Y., & Padture, N. P. (2022). Microstructures and Grain Boundaries of Halide Perovskite Thin Films. *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics: From Fundamentals to Advanced Applications*, 81-105.
- [88] Hassan, A., Wang, Z., Ahn, Y. H., Azam, M., Khan, A. A., Farooq, U., ... & Cao, Y. (2022). Recent defect passivation drifts and role of additive engineering in perovskite photovoltaics. *Nano Energy*, 107579.
- [89] Woo, S. J., Kim, J. S., & Lee, T. W. (2021). Characterization of stability and challenges to improve lifetime in perovskite LEDs. *Nature Photonics*, 15(9), 630-634.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La méthode de dépôt choisi dans le cadre de cette recherche est le spin-coating en raison de sa simplicité et son moindre coût. Les couches minces ont été déposées sur le FTO préalablement nettoyé. Certains dépôts ont été faits dans le milieu ambiant et d'autres dans le glove-boxe (milieu inerte). Dans le chapitre III, la méthode de dépôt, le choix et le traitement des substrats ainsi que les techniques de caractérisations utilisés ont été expliqués. La technique de caractérisation telle que la diffraction des rayons-X a été utilisée. Cette technique a permis de déterminer la structure cristalline ainsi que les orientations cristallographiques préférentielles. Le MEB et l'AFM ont également été utilisés pour obtenir les images de surface et la rugosité des différentes couches minces pérovskites élaborées respectivement. L'absorption UV-visible des différentes couches minces a été déterminée. Après l'analyse des films frais, ils ont été exposé dans le milieu ambiant pendant quatre semaines puis ils ont été caractérisés de nouveau pour une étude de dégradation. Les couches minces pérovskites élaborées sont principalement de trois types. Les couches à base de méthylamonium MA (MAPbX_3 obtenu à partir des poudres, MAPbX_3 et $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbBr}_3$), les couches à base du césium Cs (CsPbX_3 et $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$) et à base de formamidinium FA ($\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbBr}_3$).

La diffraction des rayons-X des couches minces montre qu'elles ont des structures pérovskites.

La couche MAPbBr_3 à partir de la poudre, celle de MAPbBr_3 à partir des sels précurseurs et les couches $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbBr}_3$ ne donnent que deux pics selon les plans (110) et (220) pour les deux premières et (100) et (200) pour les couches $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbBr}_3$. Dans ces trois cas les pics indiquent que les couches minces de bromures de méthylamonium sont monocristallines. Les couches à base de FA, de Cs et MAPbX_3 (avec X_3 différent de Br_3) ont toutes plus de deux pics et possèdent au moins deux orientations cristallographiques préférentielles. Ces couches sont donc poly-cristallines. Certaines études précédentes ont montré que la dégradation des couches minces pérovskites vient principalement des zones de joints de grains entre les phases cristallines des couches poly-cristallines. On peut ainsi dire que les couches minces au bromure de méthylamonium ont une structure plus stable que les autres couches pérovskites élaborées. Cette remarque vient confirmer ce qui est dans la littérature. Lorsqu'on trace les spectres XRD des différentes couches minces dans un même repère, le signal de la couche MAPbBr_3 prime ou du moins vient éclipser les pics des autres couches. La taille des grains des couches minces à base de Cs est plus petite que celle des autres couches.

Les images de surface des différentes couches minces obtenues montrent que de façon globale, les couches ont des surfaces bien recouvertes, denses et rugueuses. Cependant, il faut noter que certaines couches ont des surfaces avec des défauts.

L'analyse de l'absorption UV-visible des différentes couches minces élaborées montre que les couches à base de césium Cs ont des coefficients d'absorption plus élevés. Les band gap des couches $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$ sont plus faibles que ceux de CsPbX_3 et sont du même ordre que les couches à base de MA, entre 1,40 eV et 1,90 eV. Les band gap des couches CsPbX_3 , de $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbBr}_3$ et de $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbBr}_3$ sont du même ordre entre 2,00eV et 3,00eV. La substitution du plomb Pb par l'étain Sn améliore donc le pouvoir de générer les excitons. Le mixe MA/FA diminue par contre le pouvoir de libérer les porteurs de charges.

Les études de dégradation des couches minces montrent de façon générale que les propriétés résistent plus ou moins aux éléments du milieu ambiant pendant les quatre semaines d'exposition.

A l'issus de ce travail, il faut noter que même si les résultats sont encourageants, il n'en demeure pas moins d'étendre d'étude. D'autres caractérisations peuvent être ajoutées telles que la PL, la spectroscopies Ramann etc. L'étude peut même être étendue jusqu'à la fabrication des cellules solaires photovoltaïques.

Publications dans les revues

1. Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari Soucase, Mixed halide head perovskites thin films: Stability and growth investigation, optic, (Mai 2022) <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169222> .
2. Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari Soucase, Improving Stability and Performance of Cesium Mixed Lead Halides for Photovoltaic Applications (Décembre 2022), <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05618-0>.
3. Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Bernabé Mari Soucase, Donafologo Soro, Investigation of the stability and efficiency of MA-doped FAPbBr₃ thin films for solar cells, (Décembre 2022), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113321>.
4. Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Bernabé Mari Soucase, Donafologo Soro, Boosting the stability and growth of methylammonium lead bromide perovskites film doped with FA for solar cells, (Février 2023), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113563>.
5. Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Bernabé Mari Soucase, Donafologo Soro, Towards Stable Free Lead mixed halide perovskite thin films on FTO-coated glass substrate, (Juin 2023), <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05939-8>.
6. Donafologo Soro, Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Bernabé Mari Soucase, SURFACE MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF MA-DOPED FAPbBr₃ THIN FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS, (Avril 2023), <http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/16818>.
7. Abdoulaye Touré, Amal Bouich, Youssouf Doumbia, Bernabé Mari Soucase, Donafologo Soro, Investigation of the optoelectronic and structural properties of FA_(1-x)Bi_xPbBr₃I₃ of Perovskite mixed halide films, Optik (Aoûte 2023) <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2023.171160>
8. Donafologo Soro, Youssouf Doumbia, Bernabé Mari Soucase, Bouaké Fofana, N. A. YAO, Siaka Touré, Boko Aka, Evaluation of the thermal performance of a box type solar cooker in the rainy season in a sub-Saharan country, **International Journal of Engineering & Technology**, **9 (3) (2020)**.

-
9. Donafologo Soro, Daouda Soro, Modibo Sidibé, Youssef Doumbia, Siaka Touré, Bernabé Marí Soucase, Theoretical and Experimental Studies of a Box-Type Solar Cooker in Unfavorable Climatic Conditions, **Scientific Research Publishing (Smart Grid and Renewable Energy, 2020)**.

Présentations orales

1. **Communication:** Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari Soucase, Boosting the stability and growth of Methylammonium Lead Bromide through FA dopant for solar cells, (conference, Juin 2022).
2. **Communication:** Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari Soucase, Investigation of the stability and efficiency of MA-doped FAPbBr₃ thin film for solar cells, (Conference, Juillet 2022).
3. **Communication:** Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari Soucase, Mixed halogen perovskite thin films as absorber layer for photovoltaic solar cells, (Conference, Décembre 2022).
4. **Communication:** Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Bernabé Mari Soucase, Donafologo Soro, Improving the stability and performance of cesium mixed lead halide absorber layers for photovoltaic applications, (Conference, Mars 2023).
5. **Communication:** Youssouf Doumbia, Amal Bouich, Bernabé Mari Soucase, Donafologo Soro, Stability of lead-free mixed halide perovskite thin films on an FTO-coated glass Substrate, (Conférence, Juillet 2023).
6. **Séminaire :** Youssouf Doumbia, LA 5ème EDITION DE L'ECOLE DE METEOROLOGIE DE L'ESPACE, (Seminary, Octobre 2022)