

Liste Des Figures:

Fig.1 : Évolution de la consommation mondiale d'énergie de 1850 à 2017

Fig.2 : Bande de valence, bande interdite (GAP) et bande de conduction ; isolant, conducteur et semi-conducteur

Fig. 3 : Cellule photovoltaïque

Fig. 4 : Système typique d'énergie solaire photovoltaïque

Fig.5a : pourcentage de la production totale entre 1997 et 2015. Source: data: up to 2009: Navigant consulting; since 2010: HIS. Graph: PSE AG 2016

Fig.5b : Installation photovoltaïque globale cumulée en 2015. Source: Data: EPIA (2000-2011); IHS and photon (2012-2013). Graphique: PSE AG 2016

Fig.6 : (a) Maille cubique de pérovskite, (b) Empilement 3D dans les trois dimensions

Fig.7 : Coefficient d'absorption effectif (mesure à température ambiante) d'un film de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ compare avec d'autres matériaux pour le photovoltaïque tels que le silicium amorphe (a-Si), le silicium cristallin (c-Si) et les couches minces GaAs, CdTe et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)

Fig.8 : Le principe du dépôt par « Dip-coating ». (a) Dépôt du sel PbX_2 (b) Immersion du substrat enduit de PbX_2 dans la solution organique

Fig.9 : Le principe du dépôt par « spin-coating »

Fig.10 : Schéma du principe de déposition par spin-coating

Fig. 11 : a) Schéma de PSCs complets avec des couches de pérovskite fines et b) couches de pérovskite épaisses.

Fig. 12 : Principe de la cristallographie par diffraction X

Fig.13 : Schéma du principe du diffractomètre

Fig.14 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon

Fig.15 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)

Fig.16 : Schéma présentant le principe de la spectrophotométrie d'absorption UV/Visible.

Fig.17 : Schéma du processus de photoluminescence.

Fig.18 : Schéma optique du spectrophotomètre commercial FLUOROLOG

Fig.19 : Facteur de tolérance de la pérovskite à différentes températures. (A) Facteur de tolérance de la pérovskite APbI_3 avec le A stable à l'oxydation (Li, Na, K, Rb ou Cs) et MA ou FA. (B) CsPbI_3 et RbPbI_3 à 28°C , 380°C ou 460°C .

Fig.20 : Optimisation des composés CsFA, RbFA et RbCs

Fig.21 : Optimisation des CsMAFA et RbMAFA

Fig.22 : Optimisation du RbCsMAFA

Fig.23 : Caractérisation des films non recuits. UV-vis (lignes pointillées) et PL (lignes pleines) des films MAFA non recuits (noir) et RbCsMAFA (rouge).

- Fig.24** : UV-vis (lignes pointillées) et PL (lignes pleines) des films MAFA(noir) et RbCsMAFA (rouge) recuits a 100°C pendant 1 heure.
- Fig.25** : Données XRD des films MAFA et RbCsMAFA non recuits.
- Fig.26** : Données XRD des films recuits MAFA et RbCsMAFA. Les pics **PbI₂** et de phase jaune sont notés respectivement # et d.
- Fig.27** : XRD de la série Rb_xMAFA.
- Fig.28** : Vue agrandie de la série Rb_xMAFA
- Fig.29** : Série Rb_xCsMAFA avec une référence RbPbI₃
- Fig.30** : Vue agrandie de la série Rb_xCsMAFA avec une référence RbPbI₃
- Fig.31** : Images de microscopie électronique à balayage (SEM) de dessus des séries Rb_xCsMAFA avec (A) 0%Rb (B) 2%Rb (C) 5%Rb et (D) 10%Rb. Les barres d'échelles sont à 500 nm
- Fig.32** : Image SEM et cartographie par spectroscopie aux rayons X a dispersion d'énergie (EDX) de I, Pb, Cs et Rb.
- Fig.33** : Données Statistiques (V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE) de 12 appareils CsMAFA et 17 appareils RbCsMAFA.
- Fig.34** : Courbe densité de courant/Tension (JV), prise à une vitesse de balayage de 10mVs⁻¹.
- Fig.35**: Courbe JV, prise à un taux de balayage de 10mVs⁻¹
- Fig.36** : Courbe J-V du dispositif à plus haute V_{oc} .
- Fig.37** : Efficacité quantique externe de l'appareil champion
- Fig.38** : Électroluminescence EQE_{EL} en fonction de la tension.
- Fig.39** : Courbe J-V (noir), flux de photons émis (bleu) et EQE_{EL} calculé (rouge).
- Fig.40** : Spectres de fréquence des composants imaginaires pour les dispositifs CsMAFA et RbCsMAFA.
- Fig.41** : Essai de la stabilité thermique d'une cellule solaire en pérovskite
- Fig.42** : PCE, FF, J_{sc} , V_{oc} , JMPP et VMPP d'un dispositif RbCsMAFA
- Fig.43** : Images au microscope électronique à balayage transversal (MEB) d'une cellule solaire de pérovskite Rb₅CsMA

Liste Des Abréviations:

AIE : L'Agence Internationale de l'Énergie
PNUD : Programme des nations unies pour le développement
RPS : Renewable Portfolio Standard
GWp : giga Watt-peak
OPV : Les cellules photovoltaïques organiques,
DSSC : Les cellules solaires sensibilisées au colorant
PSC : les cellules solaires pérovskites
c-Si : silicium cristallin
a-Si : silicium amorphe
GaAs : Arséniure de Gallium
CdTe : Tellure de cadmium
CuInGaSe₂ : Copper indium gallium selenide : diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium
MA : methylammonium
FA : formamidinium
FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor
TiO₂ : Dioxyde de Titane
ESL : Couche sélective d'électrons
DMF: (N, N-dimethylformamide)
DMSO: (dimethylsulfoxide)
HSL : Couche d'extraction de trous
UV-vis : Ultra-violet Visible
PL : Photoluminescence
DRX : Diffraction par rayon X
MEB : Microscopie électronique à balayage
V_{oc} : Tension en circuit ouvert
J_{sc} : Densité de courant de court-circuit
FF : Facteur de forme
PCE : Efficacité de conversion de puissance
FB : Polarisation directe
SC : Court-circuit
MPP : Point de puissance maximale
EQE_{EL} : Rendement quantique d'électroluminescence
IPCE : Efficacité du courant du photon incident
EL : Électroluminescence
IMPS : Spectroscopie à photocourant modulée en intensité
PTAA : Polytriarylamine

Table Des Matières

Remerciements:	II
Liste Des Figures:.....	III
Liste Des Abréviations:.....	V
Table Des Matières.....	VI
Introduction générale :	1
Chapitre I. État de l'art.....	3
Introduction	4
I. Généralités :	4
1. Situation énergétique mondiale :.....	4
2. Énergie photovoltaïque :	5
2.1. Principe de conversion photovoltaïque :	6
2-2. Équipements du système photovoltaïque :.....	7
2-3. Marché photovoltaïque :.....	8
II. Les cellules solaires à base de pérovskite :	10
II.1. Le matériau pérovskite :	10
II.1.1 Structure cristalline de la pérovskite :	10
II.1.2. Propriétés optoélectroniques (exemple du $APbX_3$) :.....	12
II.2. Les différentes techniques de dépôt de la pérovskite :	15
II.2.1. Trempage (« dip coating ») :	15
II.2.2. Pulvérisation (spray coating) :	16
II.2.3. Centrifugation (spin coating) :.....	16
Conclusion.....	17
Chapitre II. Synthèse et caractérisation de la	18
Pérovskite	18
Introduction	19
I Synthèse et dépôt de la pérovskite	19
I.1 Préparation des substrats	19
I.2. Dépôt de la pérovskite en solution:	20
I.2.1 Dissolution des précurseurs :.....	20
I.2.2. Dépôt en une étape :	21

I.3. Préparation du Spiro-OMETAD :	22
II Caractérisation de la pérovskite :	23
II.1 Caractérisations structurales	24
Diffractions de rayons X	24
II.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	25
II.2 Caractérisations optiques :	27
II.2.1 Spectroscopie UV/ visible :	27
II.2.2 Photoluminescence:	27
Conclusion.....	29
Chapitre III. Résultats et discussion	30
Introduction	31
I. Facteur de tolérance :	31
II. Analyse de l'impact de l'intégration du Rb^+ dans les cellules solaires à base de pérovskite :	33
II.1. Optimisation :	33
II.2. Analyse par UV-vis et photoluminescence :	35
II.3. Analyse par DRX :	36
II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage :	40
III. Étude des dispositifs RbCsMAFA :	41
1) Détermination de la tension a circuit ouvert (V_{OC}) :	41
III.2. Mesure du rendement quantique d'électroluminescence (EQE_{EL}) :	44
III.3. Comportement de transport de charges :	45
III.4. Stabilité thermique :	47
Conclusion :	48
Conclusion générale	50
References	51

Introduction générale :

Au cours des dernières années, la production et la consommation d'énergie se sont placées au cœur de tous les débats économiques et politiques. Les rapports récents des scientifiques de la COP21 ont montré que l'objectif zéro émission de gaz à effet de serre était une condition sine qua non pour éviter le réchauffement climatique. Cet objectif ne peut être atteint qu'en utilisant des sources d'énergie renouvelable possédant une faible empreinte carbone et respectueuses de l'environnement. L'énergie solaire a émergé en tant que source d'énergie renouvelable et la conversion photovoltaïque en particulier apparaît comme un candidat de choix.

Le photovoltaïque a déjà fait ses preuves en tant que source d'énergie renouvelable. Les filières du photovoltaïque se sont bien développées au cours du temps. Les cellules solaires à silicium sont produites en masse et permettent d'approvisionner à la société une grande quantité de panneaux solaires fiables et de haute efficacité. Cependant l'empreinte carbone relativement élevée des cellules solaires au silicium due à leur procédé de fabrication coûteux en énergie, ainsi qu'à la difficulté de leur recyclage pose problème. Ces inconvénients ont mené les scientifiques à développer des cellules solaires à hautes performances et à faible température permettant de baisser considérablement la consommation d'énergie pendant la fabrication du module, réduisant ainsi les émissions de CO₂. Les cellules solaires à base de pérovskites s'inscrivent dans ce contexte de recherche.

Les cellules solaires pérovskites ont marqué le monde du photovoltaïque, car elles ont atteint très rapidement de hauts rendements et en utilisant des méthodes de dépôt peu coûteuses. De nouvelles recherches ont été faites enfin d'améliorer les performances photovoltaïques de ces nouveaux types de cellules. Ce mémoire de master présenté ici s'inscrit dans les moyens mis en œuvre pour développer efficacement les cellules photovoltaïques à base de pérovskite. Les travaux effectués se focalisent sur l'amélioration des performances photovoltaïque des cellules solaires à base de pérovskite par incorporation du cation rubidium (Rb⁺).

Ce mémoire s'articule autour de trois (3) chapitres. Le premier chapitre aborde l'état de l'art sur le photovoltaïque et plus particulièrement les cellules solaires à base de pérovskite hybride. Les caractéristiques de ce type de cellules ainsi que les propriétés des différentes

couches la composant y sont détaillées. De plus nous avons parlé dans la dernière partie de ce chapitre de quelques techniques de dépôt.

Le chapitre II présente les méthodes de synthèse et de caractérisation standards utilisées pendant le mémoire. Nous y avons détaillé les étapes de l'élaboration d'une cellule solaire à base de pérovskite et la technique utilisée pour le dépôt de celle-ci. La seconde partie de ce chapitre est réservée aux différentes techniques de caractérisations structurales et optiques utilisées durant ce mémoire.

Enfin, ce travail sera conclu avec un troisième chapitre dédié à l'étude de l'incorporation du cation rubidium (Rb^+) dans les cellules solaires à base de pérovskite. Dans la première partie de ce chapitre nous analyserons les conséquences de l'ajout du cation rubidium dans les cellules solaires à base de pérovskite. Dans la seconde partie nous étudierons spécialement les performances des dispositifs RbCsMAFA .

Chapitre I. État de l'art

211 milliards de dollars auraient été investis dans les énergies renouvelables, contre 160 milliards de dollars en 2009. Le développement de fermes éoliennes en Chine, et l'installation à petite échelle de panneaux solaires sur les toits en Europe ont fortement contribué à cette hausse. L'énergie renouvelable connaît aussi une forte progression dans les pays africains. Le Sénégal poursuit son ambitieux plan de développement des énergies renouvelables, malgré plusieurs découvertes majeures d'hydrocarbure. Avec un potentiel solaire exceptionnel (production moyenne annuelle spécifique nette de 1650 kWh/kWc), un potentiel éolien intéressant (vitesse moyenne du vent comprise entre 5,7 et 6m/s sur la bande cote) et un gisement de biomasse non négligeable (environ 331,3 millions de m³), le Sénégal entend être le pionnier de la transition énergétique en Afrique de l'ouest [4].

Les énergies renouvelables dépendent toutefois de divers conditions et aléas climatiques (vent, soleil, eau, etc...). Ainsi, la diversification des mix énergétiques s'impose. La nouvelle composition du bouquet énergétique variera d'un pays à l'autre, en fonction des divers potentiels et contraintes nationales. Pour répondre au défi énergétique, il est également important de s'intéresser à la maîtrise de l'énergie, par la mise en place de stratégies d'efficacité énergétique. La maîtrise de l'énergie passe notamment par l'adoption de nouvelles technologies moins énergivores et par le changement de comportements. Parmi les énergies renouvelables, un candidat de choix est le photovoltaïque.

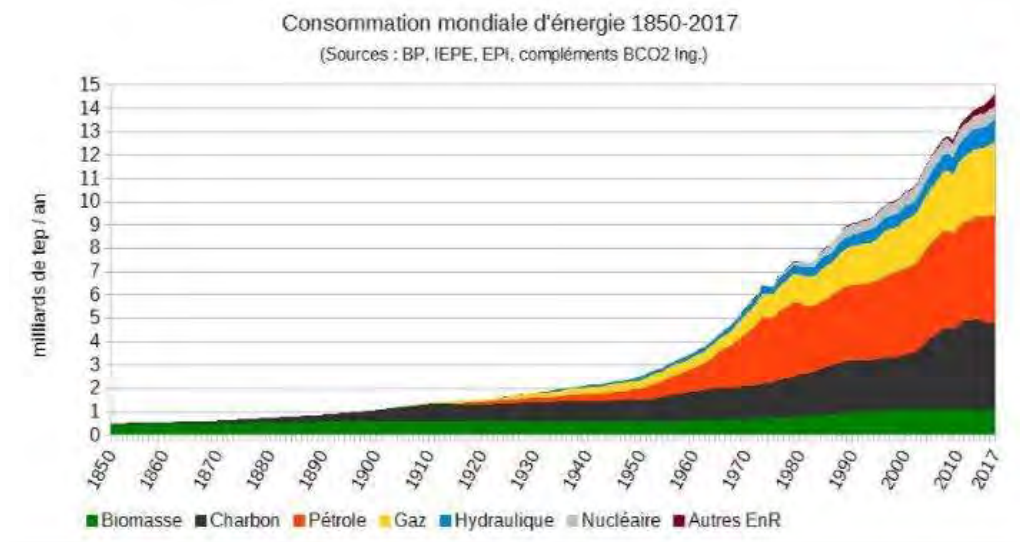


Fig.1 : Évolution de la consommation mondiale d'énergie de 1850 à 2017 [5]

2. Énergie photovoltaïque :

L'énergie solaire photovoltaïque est l'une des types d'énergie les plus en croissance et est devenue un enjeu mondial. On peut constater que les définitions présentées par les différents

chercheurs sur l'énergie solaire photovoltaïque ont des termes en commun, à savoir : « électricité », « rayonnement solaire », « génération directe », « conversion ». Ainsi nous pouvons adopter comme concept d'énergie solaire photovoltaïque la définition suivante : électricité obtenue directement de la conversion de l'énergie solaire.

L'effet photovoltaïque, définit comme étant la conversion de la lumière en électricité, a été découvert en 1839 par un physicien français du nom de Alexandre Edmond Becquerel, en irradiant une électrode en argent dans un électrolyte, il obtint une tension électrique. Ce n'est qu'en 1875 que le physicien Werner VON Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Et la première cellule solaire fut construite en 1883 par Charles Frits. Cependant le rendement de cette cellule étant faible, empêcha à l'époque son utilisation. C'est à la fin de la seconde guerre mondiale, 1954 précisément, que trois chercheurs américains (Chapin, Pearson et Prince) Mettent au point une cellule solaire à haute rendement à base de silicium dans les laboratoires de la compagnie Bell.

Le mot photovoltaïque est composé du préfixe photo, du grec ancien *photos*, génitif singulier de *phōs* (« lumière ») et de voltaïque dont l'origine est le nom du scientifique italien Alessandro Volta qui a découvert la pile électrique.

2.1. Principe de conversion photovoltaïque :

La conversion du rayonnement solaire en électricité est due à l'effet photovoltaïque. Cet effet se produit dans les matériaux connus sous le nom de semi-conducteurs, qui présentent deux bandes d'énergie. Dans l'un d'eux, la présence d'électron est autorisée (bande de valence) et dans l'autre, il n'y en pas, c'est-à-dire que la bande est complètement « vide » (bande de conduction), voir **fig.2**. Le matériau semi-conducteur le plus couramment utilise est le silicium, le deuxième élément le plus abondant sur Terre.

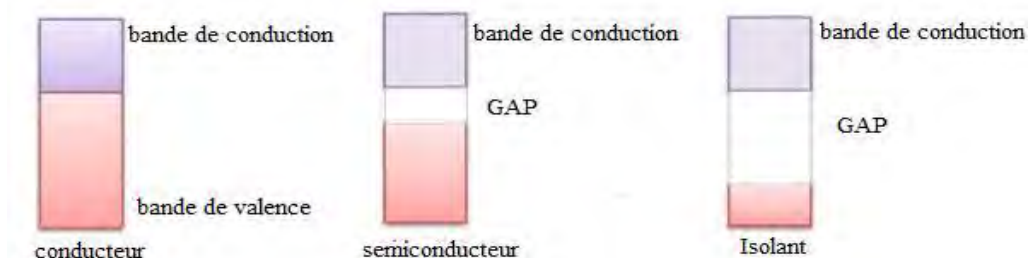


Fig.2 : Bande de valence, bande interdite (GAP) et bande de conduction ; isolant, conducteur et semi-conducteur [6]

La fonction de la lumière solaire sur l'effet photovoltaïque est de fournir une quantité d'énergie (énergie du photon) à l'électron le plus à l'extérieur pour lui permettre de passer de la bande de valence à la bande de conduction dans le matériau, produisant ainsi de l'électricité. L'absence de l'électron dans la bande de valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. Normalement, l'électron trouve rapidement un trou pour se recombiner, et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Pratiquement tous les dispositifs photovoltaïques intègrent une jonction PN dans un semi-conducteur, qui est développée par le biais d'une photo-tension, pour extraire sélectivement les électrons et les trous. La présence de cette jonction permet ainsi de maintenir la circulation de courant jusqu'à ses bornes. Ces dispositifs sont également appelés cellules solaires ou cellules photovoltaïques [7]. Une cellule solaire typique est représentée sur la **Fig.3**. La jonction PN est la partie principale de la cellule où la partie réceptrice de lumière est le matériau de type N et dans la partie située en dessous, le matériau est de type P.

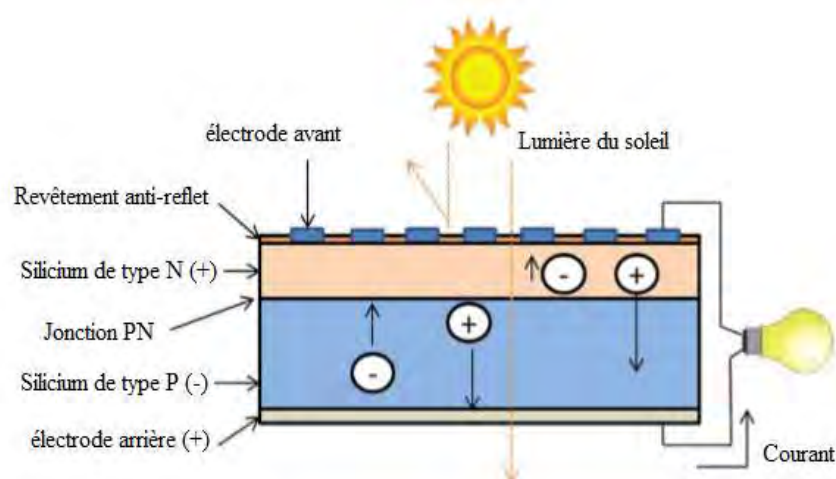


Fig. 3 : Cellule photovoltaïque [6]

2-2. Équipements du système photovoltaïque :

Un système solaire photovoltaïque typique se compose de quatre éléments de base : module photovoltaïque, contrôleur de charge, onduleur et batterie lorsque cela est nécessaire (**Fig.4**).

Le module photovoltaïque est constitué de cellules photovoltaïques, c'est à dire des surfaces génératrices d'électricité, qui convertissent directement l'énergie solaire en électricité. Ces surfaces ne comportent aucune pièce mobile susceptible de s'user ou de tomber en panne et fonctionnent sans carburant, sans vibrations, sans bruit et sans nuire à l'environnement [8-11]. Le contrôleur de charge, quant à lui, a pour fonction d'éviter toute surcharge ou décharge complète des batteries, augmentant ainsi leur durée de vie.

L'onduleur, à son tour, est responsable de la conversion de l'énergie générée par les panneaux photovoltaïques (générant de l'électricité en continu-continu) en courant alternatif, niveaux de tension en courant alternatif et fréquence du réseau. Les batteries sont utilisées dans les systèmes photovoltaïques pour stocker le surplus produit par les modules et être utilisé la nuit ou les jours peu ensoleillés ou par temps couvert [8,10].

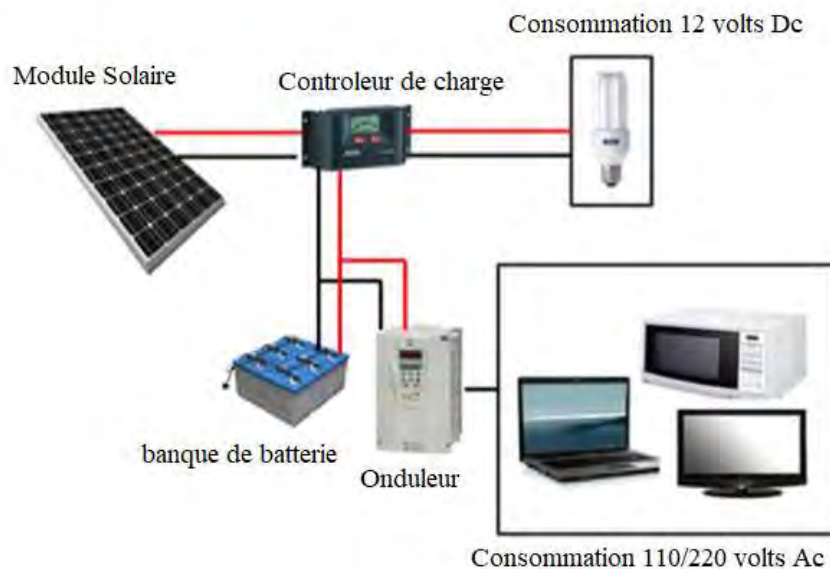


Fig. 4 : Système typique d'énergie solaire photovoltaïque [6]

2-3. Marché photovoltaïque :

En raison de sa perspective de croissance rapide et des investissements élevés que cela implique, le marché de l'énergie photovoltaïque est de plus en plus disputé dans le monde, notamment en Europe, en Chine et aux États-Unis. En 2000 et 2015, le taux de croissance des installations photovoltaïques a été de 41%. La Fig.5a montre que la Chine et Taïwan développent depuis 2006 l'industrie photovoltaïque avec des taux de croissance élevés. À la fin de 2015 sa part de marché représentait environ 71% des ventes mondiales.

Certains des plus grands pays d'Europe, tels que l'Allemagne, le Danemark et l'Espagne, ainsi que les pays asiatiques tels que la Chine et Taïwan, ont utilisé le tarif de rachat garanti, Un mécanisme politique visant à encourager les consommateurs à investir dans la micro-génération renouvelable. Par ailleurs, les États-Unis, le Royaume-Uni, le Japon et la Suède ont utilisé la norme RPS (Renewable Portfolio Standard), une réglementation qui exige qu'une partie de l'énergie consommée soit issue de sources renouvelables. Pendant ce temps, la Corée

du sud a modifié ses plans en matière de technologie d'énergie renouvelable afin de réduire au minimum la charge financière qui pesé sur le gouvernement [6,12].

Selon la **Fig.5b**, l'Europe représente 40% du total des installations photovoltaïques cumulées en 2015 (contre 48% en 2014). Les installations en Chine et à Taiwan représentaient 21% du total des installations cumulatives (17% en 2014). En 2015, l'Allemagne représentait environ 16% (39,6GWp) de la capacité photovoltaïque installée cumulée dans le monde (242 GWp).

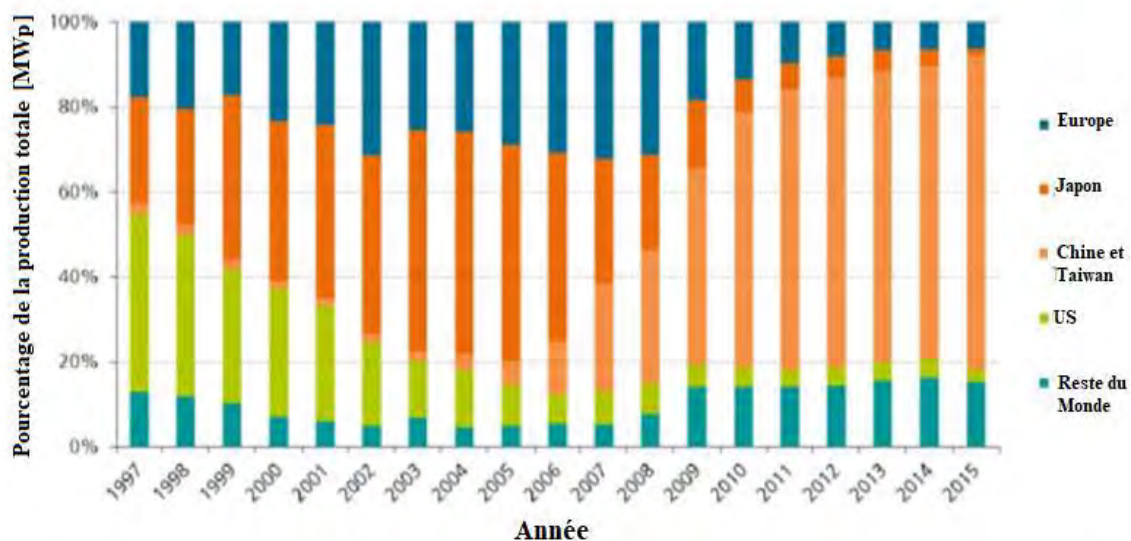


Fig.5a : pourcentage de la production totale entre 1997 et 2015

Source: data: up to 2009: Navigant consulting; since 2010: HIS. Graph: PSE AG 2016 [6]

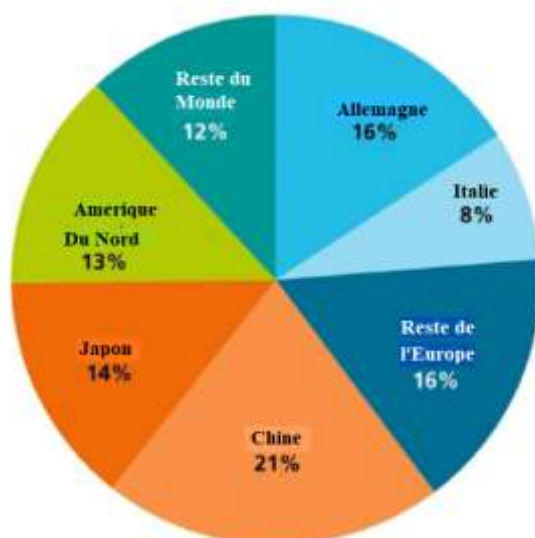


Fig.5b : Installation photovoltaïque globale cumulée en 2015

Source: Data: EPIA (2000-2011); IHS and photon (2012-2013). Graphique: PSE AG 2016[6]

Le marché de la photovoltaïque est aujourd'hui partagé par une grande variété de technologies photovoltaïques de manière inégale. Leurs taux de progrès affectent la dynamique du marché. Elles sont classées en trois (3) filières : la filière silicium, la filière des couches minces et la filière de troisième génération.

Concernant les cellules à silicium, elles ont un excellent rendement de conversion. Cependant, elles ont des coûts de fabrication élevés, des besoins en énergie plus élevés au cours de leur cycle de vie, des temps de retour d'énergie plus longs [13]. Pour les cellules minces, elle nécessite beaucoup moins de matériau de fabrication du semi-conducteur pour pouvoir absorber la même quantité de lumière solaire, jusqu'à 99% au moins que les cellules solaires cristallines. L'utilisation de ces cellules a augmenté ces dernières années en raison de sa grande flexibilité, de son installation facile, de son efficacité en lumière diffuse d'environ 12% et de sa durée de vie 25 ans [9]. Enfin pour les cellules de troisième génération on note : les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les cellules solaires sensibilisées au colorant (DSSC) et les cellules solaires pérovskite (PSC). Ces dernières connaissent leur émergence en 2010 suite aux premiers travaux publiés en 2009 par Miyasaka et al. Depuis de nombreuses recherches ont été faites se traduisant par une augmentation du rendement allant de 9.7 % à 22.1 %. De plus les matériaux pérovskites hybrides possèdent les propriétés des matériaux inorganiques telles qu'une mobilité de porteurs élevées. Ces matériaux à base de pérovskite présentent aussi les avantages des matériaux organiques, tels qu'une absorption de la lumière modulable, l'ajustement de la composition du matériau pour l'alignement des bandes d'énergie et la possibilité de croître en solution [14]. Ces types de cellules représentent une alternative aux cellules photovoltaïques en silicium.

II. Les cellules solaires à base de pérovskite :

II.1. Le matériau pérovskite :

II.1.1 Structure cristalline de la pérovskite :

Si le mot révolution est employé pour qualifier le phénomène d'engouement autour du matériau de pérovskite, c'est par ce qu'il permet un réel espoir pour une utilisation massive du photovoltaïque, qui est un élément de la transition énergétique, vers la production et l'utilisation d'énergie décarbonée. À l'origine, le terme pérovskite fait référence à l'oxyde de titane de calcium CaTiO_3 . Cette espèce minérale est un cristal ionique massif découvert en Russie par Gustave Rose en 1839 qui l'a nommée le minéralogiste Lev Aleksevich Von Pérovski. Son nom a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale AMO_3 .

Ayant comme formule générale AMX_3 , les pérovskites sont divisées en deux groupes : les pérovskites sous forme d'oxydes qui sont inorganiques et les pérovskites halogénées qui peuvent être inorganiques ou inorganiques-organiques (hybrides). Dans le cas des oxydes, X représente un atome d'oxygène O, M est un cation métallique tétravalent tels que Ti^{4+} , Si^{4+} et Sn^{4+} , etc..., et A représenté un cation divalent tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Concernant les pérovskites halogénées, X est un atome d'halogène, Cl^- , Br^- ou I^- , M représente un métal ionique divalent tel que Pb^{2+} ou Sn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Ge^{2+} , Eu^{2+} , Cd^{2+} ou Yd^{2+} . L'élément A peut-être un cation inorganique monovalent tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+ (pérovskite halogénée inorganique) ou une molécule organique telles que le méthylammonium ($CH_3NH_3^+$ ou MA) ou le formamidinium ($NH_2CH=NH_2^+$ ou FA) (pérovskites hybrides). Idéalement, les pérovskites possèdent une symétrie cubique où l'élément A occupe les huit sommets du cube entouré par douze anions X (**fig.6a**), alors que le cation M se trouve au centre d'un octaèdre formé par six anions X $[MX_6]^{4-}$ situés aux centres des faces du cube (**fig. 6b**) [15]. Cependant, elles peuvent présenter des structures orthorhombique, rhomboédrique et même plus rarement tétragone et monoclinique.

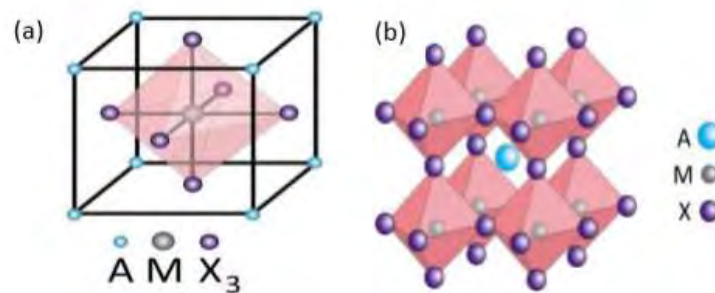


Fig.6 : (a) Maille cubique de pérovskite, (b) Empilement 3D dans les trois dimensions [16]

L'équilibre des charges entre anions et cations, la stabilité des octaèdres MX_6 prédite par le facteur octaédrique μ et les rayons ioniques des ions A, M et X sont les conditions nécessaires pour la formation des composées pérovskites. En effet le choix des éléments constituants de la pérovskite influence la structure du cristal ionique. Ces conditions citées précédemment doivent satisfaire le facteur de tolérance note t . Ce facteur de tolérance (ou facteur de Goldschmidt) a été établi en 1927 par V. Goldschmidt et est défini par la relation :

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_M + R_X)} \quad [17]$$

Où R_A , R_X , R_M sont les rayons du cation A, de l'halogène X et du cation métallique M respectivement. Le facteur octaédrique μ est défini par le rapport entre les rayons ioniques r_M du cation M et r_X de l'anion X :

$$\mu = \frac{r_M}{r_X} \quad [18]$$

D'après les règles de Pauling qui définissent la géométrie de coordination d'un système cation/anion, si $0.41 < \mu < 0.73$ [19] la coordination est octaédrique.

Pour une structure cubique 3D parfaitement empilée, le facteur de tolérance est strictement égal à 1 ($t = 1$). Généralement, on trouve une structure cubique stable sur la plage $0.85 < t < 1.1107$ [20]. Cependant, selon la valeur de t , des modifications par rapport à la structure typique cubique peuvent être observées. Nous Prenons comme exemple les pérovskites hybrides (organiques-inorganiques) pour expliquer l'influence de la valeur du facteur de tolérance sur la structure cristalline.

L'insertion de la molécule organique entre les octaèdres et la cohésion du cristal sont assurées respectivement par la fonction ammonium NH_3^+ et X^- (liaisons ioniques). Pour $t < 1$, le cation A est suffisamment petit pour s'insérer dans les interstices entre les octaèdres, ces derniers subissent un phénomène de flambage, une déformation des octaèdres apparaissent. Les composées adoptent alors des structures moins symétriques telles que tétragonale, orthorhombique ou rhomboédrique. On obtient dans ce cas une structure 3D. Par exemple les pérovskites halogénées 3D se forment si $0.442 < \mu < 0.895$ et $0.813 < t < 1.107$ [20].

Pour $t > 1$, le cation A devient trop volumineux pour s'insérer dans les cavités octaédriques formées par le réseau MX_3 et il devient impossible d'obtenir une structure tridimensionnelle (3D). En jouant sur la stœchiométrie des parties organiques et inorganiques, on peut obtenir des cristaux moléculaires qui s'auto-organisent en structure bidimensionnelle (2D) : c'est le cas de la sous-famille de formule $(\text{R-NH}_3)_2\text{PbX}_4$.

Notons cependant que les facteurs extérieurs, tels que la température ou la pression peuvent induire aussi des distorsions de la structure, et être à l'origine des transitions de phase.

II.1.2. Propriétés optoélectroniques (exemple du APbX_3) :

Dans ce paragraphe, on s'intéressera en particulier aux pérovskites 3D hybrides et inorganiques à base d'halogénure de plomb APbX_3 .

Propriétés optiques : Les pérovskites halogénées hybrides présentent une bande interdite directe ou gap direct. Un gap est direct lorsque les maxima de la bande de conduction et de valence sont situés au même point de la zone de Brillouin.

Les calculs avec la méthode de la densité fonctionnelle théorique ont montré que la structure électronique de la phase cubique du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dépend des caractéristiques de la liaison Pb-X. Grâce à cette configuration électronique, les pérovskites halogénées ont une absorption optique plus importante que les matériaux conventionnels tels que le silicium et le GaAs. La largeur de la bande interdite du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est de 1,5 eV (correspondant au début d'absorption à partir de 800nm) [21] et son coefficient d'absorption optique est égal à $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 550 nm ; qui est supérieur à celui du silicium cristallin (c-Si), du silicium amorphe (a-Si), GaAs, CdTe et CuInGaSe_2 (**figure.7b**) [22]. D'ailleurs d'après Yin et al., le coefficient d'absorption optique de la pérovskite dépend de la largeur de la bande interdite directe et de la transition des états [23]. L'avantage d'utiliser les pérovskites halogénées est que cette forte absorption dans le visible est réalisée avec des couches minces de 300 nm contre 300 μm avec le c-Si et 1 μm avec GaAs ou CdTe. Un autre atout est la possibilité de moduler la largeur de bande interdite des matériaux (AMX_3) en fonction de la nature du cation métallique, de l'anion et aussi du nombre de feuilletts du réseau inorganique MX_6 . En effet le gap du matériau évolue avec sa composition, celui-ci décroît avec l'électronégativité des anions ainsi qu'avec la différence d'électronégativité entre le cation métallique et l'anion [24,25]. L'ajout de l'halogène Br permet par exemple d'élever la bande de conduction et d'abaisser la bande de valence. Le gap pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ est alors estimé à 2,2 eV [24,26,27]. Une structure de pérovskite mixte composée d'iode et de brome ou de brome et de chlore possède un gap qui peut varier de manière continue en ajustant le rapport des deux halogènes permettant ainsi une absorption sur tout le spectre solaire [24,25,28]. Néanmoins, dans le cas de la pérovskite mixte I-Cl, il est moins évident de moduler le gap du fait de la difficulté à incorporer le chlore Cl^- dans l'octaèdre forme par PbI_6 [24].

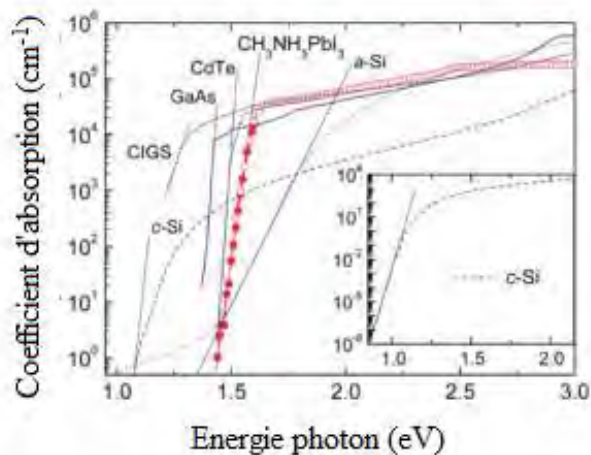


Fig.7 : Coefficient d'absorption effectif (mesure à température ambiante) d'un film de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ compare avec d'autres matériaux pour le photovoltaïque tels que le silicium amorphe (a-Si), le silicium cristallin (c-Si) et les couches minces GaAs, CdTe et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) [29]

Propriétés électroniques : En plus de ces excellentes propriétés d'absorption, le matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ possède un caractère ambipolaire puisqu'il est capable de conduire aussi bien les électrons que les trous. L'absorption de la lumière par $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ génère des excitons (photoexciton). En effet ces derniers possèdent une faible énergie de liaison (2~60meV) [30,31] et la majorité des excitons sont donc dissociés très rapidement en porteurs libres (électrons et trous) à température ambiante. On appelle exciton une paire électron-trou liée par l'interaction coulombienne.

Dans le cas d'une pérovskite bromée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, l'énergie de liaison des excitons est plus élevée (150 meV). Ce qui fait que les performances des cellules solaires avec cette pérovskite sont moindres que celles avec une pérovskite iodée puisque la dissociation des excitons en porteurs de charges libres est moins favorable [26,32]. Par contre dans le cas des pérovskites mixte $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison des excitons est proche de celle de la pérovskite iodée (~55 meV) [31]. Les trous et électrons générés dans le matériau présentent de faibles masses effectives se traduisant par des mobilités de porteurs élevées. Des mesures expérimentales réalisées par Motta et al. estiment les valeurs de mobilités de $5\text{-}10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les électrons et $1\text{-}5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les trous [33] dans le cas de la pérovskite iodée. Par conséquent les porteurs de charge dans la pérovskite sont caractérisés par de longues distances de diffusion (distance moyenne que peut effectuer un porteur avant qu'il se recombine). Donc plus la longueur de diffusion est élevée, plus le

nombre d'électrons et de trous qui atteindront les électrodes situées de part et d'autre de l'absorbeur pour créer un courant électrique dans la cellule photovoltaïque est élevé. La longueur de diffusion des charges est de 100 *nm* pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et de 1 μm pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ par rapport à 10-20 *nm* dans le cas des matériaux organiques.

II.2. Les différentes techniques de dépôt de la pérovskite :

Les pérovskites peuvent être traitées à l'aide de diverses techniques allant de dépôt par centrifugation, revêtement par immersion en 4 couches, interdiffusion en 2 étapes, dépôts chimiques en phase vapeur, pyrolyse en pulvérisation, dépôt en couche atomique, impression par jet d'encre, évaporation thermique etc..., ce qui en fait l'un des systèmes photovoltaïques les plus polyvalent. Ces différentes techniques de dépôt peuvent être regroupées en deux (2) grands groupes de méthodes de dépôt, les méthodes dites physiques et celles dites Chimiques. Cependant parmi celles-ci trois (3) sont fréquemment utilisées : le trempage, la pulvérisation et la centrifugation. Nous ne donnerons que quelques bref commentaires sur ces trois techniques.

II.2.1. Trempage (« dip coating ») :

Brinker et Scherer sont les premiers à présenter en détail la technique de trempage ou « dip coating » et les paramètres qui en gouvernent les étapes. C'est une méthode de dépôt qui se fait en deux étapes (**figure.8**). La première étape consiste à déposer sur le substrat la partie inorganique (PbX_2) suivi de recuit. Ce dépôt de la partie inorganique peut se faire par spin-coating ou par simple évaporation thermique. La deuxième étape est la mise en immersion du substrat enduit de la partie inorganique dans une solution contenant la partie organique (R-NH_3). L'auto-organisation de la pérovskite se fait instantanément dès l'immersion du substrat dans la solution. Le choix du solvant est donc important.

L'épaisseur du film formé est fonction de la concentration de la solution, de la vitesse d'immersion, la nature du solvant, la viscosité du solvant, du temps de pause : plus le temps de pause est long, plus la couche est épaisse.

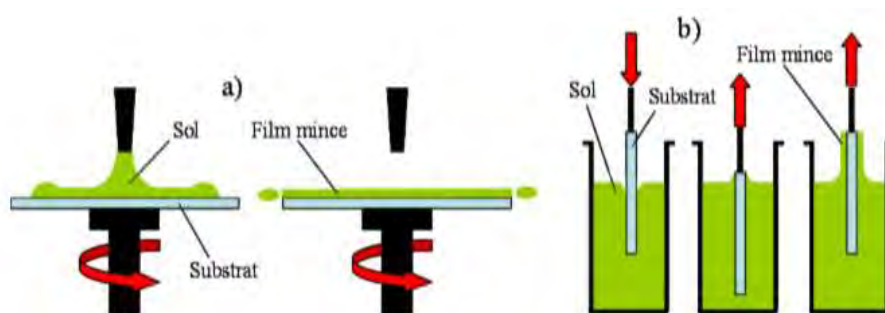


Fig.8 : Le principe du dépôt par « Dip-coating ». (a) Dépôt du sel PbX_2 (b) Immersion du substrat enduit de PbX_2 dans la solution organique [34]

II.2.2. Pulvérisation (spray coating) :

Cette technique a pour objet de déposer les films minces sur des structures non planes telles que des cellules semi-conductrices. La pulvérisation est basée sur la transformation de solution mère en aérosol à l'aide d'un atomiseur. Pour faciliter la brumisation de la solution en gouttelettes on doit veiller à ce que la viscosité de la solution soit faible.

Un gaz porteur permet alors de véhiculer ces gouttelettes jusqu'au niveau du substrat que ces dernières recouvrent soit sous l'effet de la gravité soit sous l'application d'un champ électrostatique (il faut alors que l'aérosol soit chargé électriquement avant d'entrer dans la chambre).

Le principal paramètre permettant d'obtenir un dépôt uniforme du point de vue de l'épaisseur est la taille des gouttelettes aéroportées qui doivent être les plus fines possibles. L'utilisation d'une buse Venturi permet la pulvérisation de gouttelettes de 100 nm de diamètre. La réduction de la taille diminuant les forces de gravité agissant sur les gouttelettes, il convient dès lors de compléter l'action des forces gravitationnelles à l'aide d'un champ électrostatique.

II.2.3. Centrifugation (spin coating) :

Le spin-coating (dépôt à la tournette) est une méthode de dépôt qui consiste à déposer un film homogène sur un substrat placé sur la plateforme de la tournette. Le substrat est maintenu fixe sur la tournette à l'aide d'une aspiration appliquée en son centre. Le substrat est ensuite recouvert d'un excès de solution à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre (0,2 μm). Grâce à une force centrifuge, la solution est dispersée à grande vitesse (1000 à 8000 tours par minute) et un film homogène est obtenu. Le principe est schématisé par la **figure.9**. Pendant que le solvant s'évapore par un processus d'auto-organisation, la synthèse du cristal de pérovskite se produit.

Certains paramètres tels que la vitesse de rotation, l'accélération et le temps de rotation ainsi que la nature du substrat et le recuit après dépôt influencent beaucoup le dépôt et déterminent l'épaisseur final du film. Ces paramètres devront donc être définis précisément au sein du protocole pour chaque substrat différent utilisé.

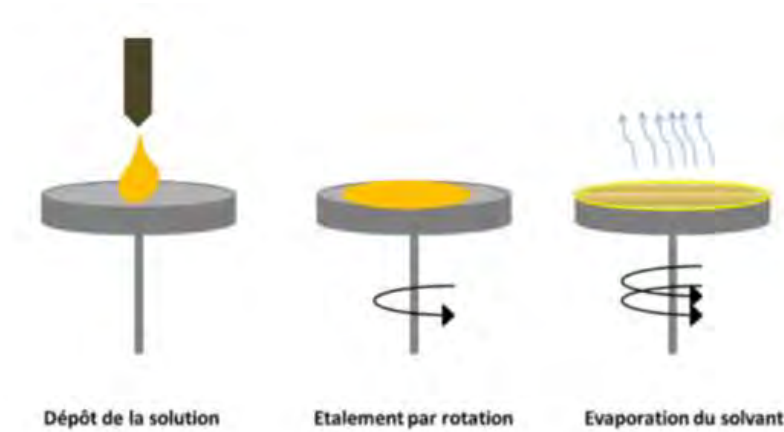


Fig.9 : Le principe du dépôt par « spin-coating » [34]

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les connaissances préliminaires sur le photovoltaïque, en l'occurrence le principe de conversion photovoltaïque ainsi que les équipements du système photovoltaïque. Nous avons présenté les propriétés structurales, optiques et électroniques des pérovskites hybrides. Ces matériaux présentent de nombreux atouts : ces cristaux moléculaires sont des semi-conducteurs et présentent une grande flexibilité au niveau chimique et au niveau de leur mise en forme. Ils montrent des propriétés excitoniques et des propriétés de transport intéressantes aussi bien pour les applications photovoltaïques que pour les applications basées sur l'émission de lumière. De plus nous avons présenté quelques techniques de dépôt utilisées. Grâce à toutes ces propriétés originales, les pérovskites hybrides sont maintenant considérées comme une nouvelle classe de semi-conducteurs, dont de nombreuses propriétés sont encore à découvrir

Chapitre II. Synthèse et caractérisation de la Pérovskite

Introduction

Les cellules solaires à pérovskite (PSC) ont connu un développement passionnant au cours des dernières années, faisant passer la technologie d'une cellule solaire à électrolyte liquide (rendement de conversion d'énergie de 3,8% en 2009) en cellule solaire à l'état solide à efficacité certifiée de 22.1% en 2016. Récemment, il a été démontré qu'il était possible d'améliorer la stabilité des matériaux en incorporant de petites quantités de cations inorganiques (Cs^+ et Rb^+) en remplaçant partiellement les cations organiques les plus courants (par exemple le méthylammonium MA et le formamidinium FA). Les principales améliorations de ces dernières années ont été obtenues tant par la composition que par les procédés de fabrication. Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de dépôt de la pérovskite sur les substrats ainsi que différentes étapes correspondant à la préparation des substrats et des solutions de précurseurs de la pérovskite. Nous aborderons également les différentes techniques de caractérisation de la pérovskite.

I Synthèse et dépôt de la pérovskite

I.1 Préparation des substrats

La pérovskite est déposée sur des substrats de type verre FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) / TiO_2 compact/ TiO_2 mésoporeux. Ici les couches compactes de TiO_2 et de fines couches de TiO_2 mésoporeux sont utilisées comme couche sélective d'électrons (ESL). La feuille de verre Nippon $10\Omega \text{ sq}^{-1}$ a été nettoyée par sonication (nettoyage par ultrason) dans de l'eau pendant 30 min. Après rinçage à l'eau, les substrats ont été encore nettoyés avec un traitement à l'ozone UV pendant 15 minutes. Ensuite, une couche compacte de TiO_2 à 50-70 nm a été déposée sur du FTO via pyrolyse par pulvérisation à 450°C d'une solution précurseur de diisopropoxyde bis (acetylacetonate) de titane dans de l'éthanol anhydre. Après la pulvérisation, les substrats ont été laissés pendant 45 minutes se refroidir à température ambiante. Ensuite, une couche mésoporeuse de TiO_2 a été déposée par centrifugation pendant 20s à 4000 trs/min avec une rampe de 2000 trs/min, en utilisant une pâte de particules de 30 nm (Dyesol 30 NR-D) diluée dans de l'éthanol pour obtenir une couche de 150 à 200 nm d'épaisseur. Après revêtement par centrifugation, les substrats ont été immédiatement séchés à 100°C pendant 10 minutes puis frittés à nouveau à 450°C pendant 30 minutes sous flux d'air sec.

Le dopage au Li de TiO_2 mésoporeux a été réalisé par revêtement par centrifugation d'une solution 0,1 M de LiTFSI dans de l'acetonitrile. La solution est préparée fraîchement avant

l'application en atmosphère d'azote. $50\mu\text{L}$ ont été versés sur un substrat de $1.4 \times 2.4 \text{ cm}^2$. Les électrodes traitées au Li^+ ont été complétées par une deuxième étape de calcination à 450°C pendant 30 minutes. Après refroidissement à 150°C , les substrats ont été immédiatement transférés dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote pour déposer les films de pérovskite.

I.2. Dépôt de la pérovskite en solution:

La méthode de synthèse des couches minces de pérovskite la plus répandue est le dépôt par induction centrifuge, plus communément appelée « spin-coating ». C'est une technique simple à mettre en œuvre et peu coûteuse qui peut être utilisée pour déposer des pérovskites hybrides sur une grande variété de substrats. La synthèse se fait en deux étapes : d'abord les précurseurs sont mis en solution, puis ils sont déposés en une étape sur le substrat en les centrifugeant avec l'aide d'une tournette.

I.2.1 Dissolution des précurseurs :

Quatre combinaisons de cations différentes ont été utilisées ici pour fabriquer des matériaux mixtes à base de pérovskites. L'échantillon de référence appelé « MAFA » dans tout l'article est composé des deux cations MA (méthyl ammonium) et FA (formamidinium). On a fabriqué deux pérovskites à triple cation par addition de 5% de césium (Cs) ou de 5% de rubidium (Rb) à la référence MAFA. Ces composés sont appelés CsMAFA et RbMAFA, respectivement. Enfin, le matériau pérovskite à quadruple cation contenant à la fois Cs et Rb est appelé RbCsMAFA. Les solutions de précurseurs ont été préparées à partir de sels d'iodure de cations organiques, de composés à base de plomb et de sels CsI et RbI. Ces précurseurs sont mélangés selon les proportions stœchiométriques pour obtenir la pérovskite désirée.

- **Pérovskite RbPbI₃** : Le RbPbI₃ a été préparé à partir d'une solution de précurseurs contenant 1,2M de RbI et 1,3M de PbI₂ dans du DMF (N,N-diméthylformamide)/DMSO (diméthylsulfoxyde) anhydre.
- **Pérovskite CsPbI₃** : Le CsPbI₃ a été préparé à partir d'une solution de précurseurs contenant 1,2M de CsI et 1,3M de PbI₂ dans du DMF (N,N-diméthylformamide)/DMSO(diméthylsulfoxyde) anhydre.
- **Pérovskite Cs/FA** : Trois (3) pérovskites ont été mélangées ; CsPbI₃ contenant 1,2M de CsI et 1,3M de PbI₂ dans du DMF (N,N-diméthylformamide)/DMSO (diméthylsulfoxyde) anhydre ; FAPbI₃ contenant 1,2M de FAI, 1,3M de PbI₂ dans du

DMF/DMSO anhydre et FAPbBr₃ contenant 1,2M de FAI et 1,3M de FABr₂ dans du DMF anhydre/DMSO. Puis les trois (3) solutions sont mélangées pour obtenir la composition souhaitée.

- **Pérovskite Rb/FA :** Trois solutions de pérovskites ont été mélangées ; RbPbI₃ (contenant 1,2M de RbI et 1,3M de PbI₂ dans du DMF anhydre/ DMSO) ; FAPbBr₂ (contenant 1,2M de FABr et 1,3M de PbBr₂ dans du DMF anhydre/ DMSO). Puis les trois (3) solutions sont mélangées pour obtenir la composition souhaitée.
- **Solution de pérovskite MA/FA :** La pérovskite « mixte » a été déposée à partir d'une solution de précurseurs contenant FAI (1M), PbI₂ (1.1M), MABr (0.2M) et PbBr₂ (0,22M) dans du DMF (N,N-diméthylformamide)/DMSO (diméthylsulfoxyde) anhydre.
- **Solution pérovskite Cs/MA/FA :** Le sel de CsI a été préalablement dissous dans du DMSO (1.5), puis ajouté au précurseur mixte de pérovskite (MA/FA) pour obtenir la composition en triple cation souhaitée. La solution résultante, appelée CsMAFA contient une solution de précurseur de composition nominale de 0,05 CsI et 0.095 MAFA.
- **Solution pérovskite Rb/MA/FA :** Une procédure similaire à celle utilisée pour CsMAFA a été utilisée avec RbI au lieu de CsI. RbI a été préalablement dissous sous forme de solution mère 1,5M dans du DMF/DMSO et ajoutée à la solution de MAFA. La solution de précurseur correspondante appelée RbMAFA a une composition nominale de 0,05 RbI et 0.95 MAFA.
- **Pérovskite Rb/Cs/FA :** Quatre (4) solutions de pérovskites ont été mélangées : CsPbI₃ (contenant 1,2M de CsI et 1,3M de PbI₂ dans du DMF anhydre/ DMSO) ; RbPbI₃ (contenant 1,2M de RbI et 1,3M de PbI₂ dans du DMF anhydre/ DMSO) ; et FAPbBr₃ (contenant 1,2M de FABr et 1,3M de PbBr₂ dans du DMF anhydre/ DMSO). Ensuite les quatre (4) solutions sont mélangées pour obtenir la composition souhaitée.
- **Solution pérovskite Rb/Cs/MA/FA :** Le cation quadruple a été préparé par une addition de 5% de la solution de 1.5M RbI à la solution de pérovskite CsMAFA pour obtenir la composition quadruple souhaitée.

I.2.2. Dépôt en une étape :

La solution de pérovskite a été déposée par centrifugation (spin-coating) dans un programme en une étape. Quelques μL de la solution sont alors prélevés et étalés sur le substrat par centrifugation à 1000 tr/min pendant 10s, puis à 4000 tr/min pendant 30s. Après

centrifugation, 200 μL de chlorobenzène ont été ajoutés au substrat de filage 20s avant la fin du programme. Les films ont ensuite été recuits sous atmosphère d'azote à 100 °C pendant 1 heure pour toutes les différentes solutions de précurseurs de pérovskite utilisées comme détaillé ci-dessus. Cette étape de recuit dans le cas d'un procédé de dépôt en une étape est d'une importance cruciale pour les propriétés cristallines du film de pérovskite et donc pour les performances des cellules. En effet elle a pour but d'évaporer les traces solvants résiduels et de terminer la cristallisation de la pérovskite. Il est important de bien préparer les substrats avant de déposer par spin-coating. En effet les poussières ou les polluants adsorbés à la surface du substrat peuvent provoquer des trous ou des bosses dans la couche mince déposée. De plus, si on veut obtenir un film mince recouvrant la totalité du substrat il est essentiel d'augmenter la mouillabilité de ce dernier.

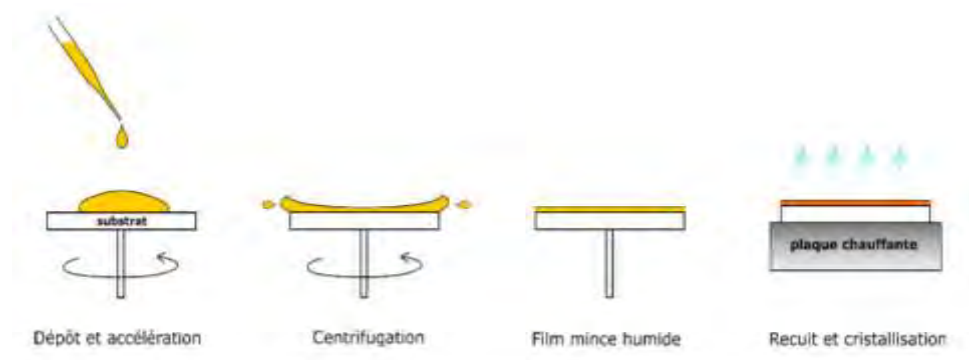


Fig.10 : Schéma du principe de déposition par spin-coating [35]

I.3. Préparation du Spiro-OMETAD :

Comme la pérovskite, le spiro-OMETAD est déposé par spin-coating. Le choix du solvant dans lequel est dissous ce matériau doit être inoffensif pour ce composé. De plus le solvant doit également assurer à la fois une bonne solubilité du spiro-OMETAD, une bonne mouillabilité de la surface et l'infiltration du matériau dans les pores de la pérovskite. Le chlorobenzène est l'un des solvants répondant parfaitement à ces critères. Dans le travail présenté ici, la solution de spiro-OMETAD a été centrifugée à 4000tr/min pendant 20s après avoir été préalablement dissous dans du chlorobenzène à une concentration de 72 mg/ml. Afin d'améliorer ses propriétés électriques de la couche finale, le spiro-OMETAD est dopé avec du sel de lithium (Li-TFSI). Le spiro-OMETAD dans les cellules solaires à base de pérovskite joue le rôle à la fois de couche d'extraction de trous (HSL) et de blocage d'électrons produits sous illumination dans la pérovskite. Le spiro-OMETAD non dopé possède une faible mobilité des trous et une faible conductivité. Les additifs tels que le Li-TFSI jouent donc un

rôle clé dans l'amélioration de la conductivité des trous dans la couche de spiro-OMETAD ce qui permet d'aboutir à de plus hautes performances en cellules.

Comme dernière étape, 70-80 nm de l'électrode supérieure en or a été évaporée thermiquement sous vide poussé.

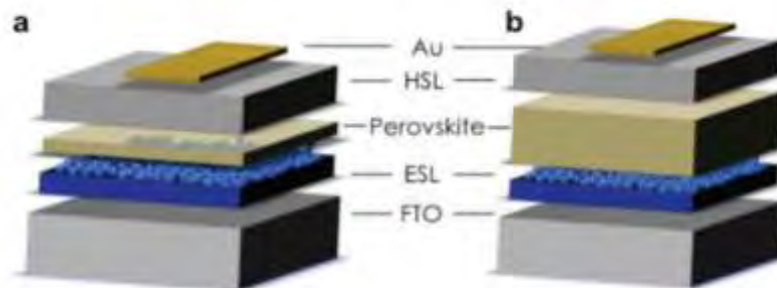


Fig. 11 : a) Schéma de PSC complets avec des couches de pérovskite fines et b) couches de pérovskite épaisses. [36]

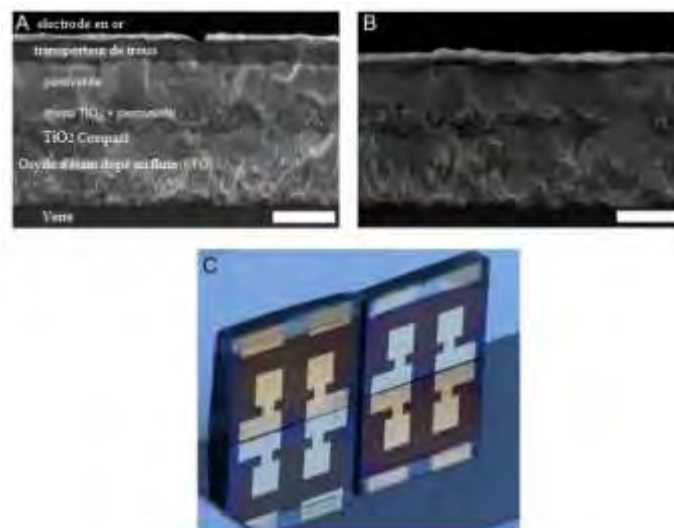


Fig.12 : Images au microscope électronique à balayage transversal (MEB) d'une cellule solaire de pérovskite $Rb_5CsMAFA$. [37]

II Caractérisation de la pérovskite :

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de nos études : les caractérisations structurales telles que la diffraction X et Microscopie à Balayage Électronique (MEB), les caractérisations optiques comme, la photoluminescence et la spectroscopie UV/ visible. À chaque fois, nous illustrerons ces techniques sur la pérovskite a quadruple cation $RbCsMAFA$.

II.1 Caractérisations structurales

Diffractions de rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est utilisée pour connaître la composition chimique, moléculaire et cristallographique d'un échantillon. Pour cette technique, des rayons X sont envoyés sur un échantillon de préférence cristallin. Lorsque ces rayons rencontrent le cristal, ils sont renvoyés dans différentes directions, par les nuages électroniques des atomes, selon la longueur d'onde du rayon X envoyé, les dimensions et orientations du réseau cristallin (diffusion de Rayleigh). La longueur d'onde du rayonnement diffusé dans le cas des rayons X est typiquement de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (de l'ordre de l'Angström). Il se produit donc des interférences constructives et destructives entre les ondes diffusées : c'est la diffraction. Ce phénomène crée alternativement des zones à faible densité de photons X diffusés séparées par des zones à forte densité de photons X diffusés qu'on appelle pics de diffraction. Ces pics de diffraction seront caractéristiques de la longueur d'onde de la source X incidente et de la distance interatomique. La position des pics de diffraction est déterminée grâce à la loi de Bragg. Grâce à l'analyse des angles de diffraction et de l'intensité des pics de diffraction, il est possible de déterminer les dimensions de la maille analysée, ses symétries et sa densité électronique ce qui permet de déterminer la nature de la maille.

$$2d \sin \theta = p\lambda ; p : \text{entier [37]}$$

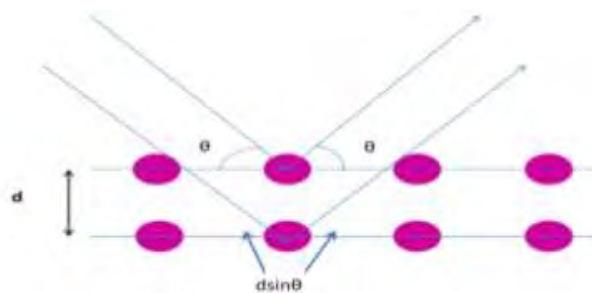


Fig. 12 : Principe de la diffraction de rayon X [38]

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUNKER-AXE type D8 utilisant la radiation $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés par une DDP de 35kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. La **Fig.13** présente un schéma simplifié du diffractomètre utilisé.

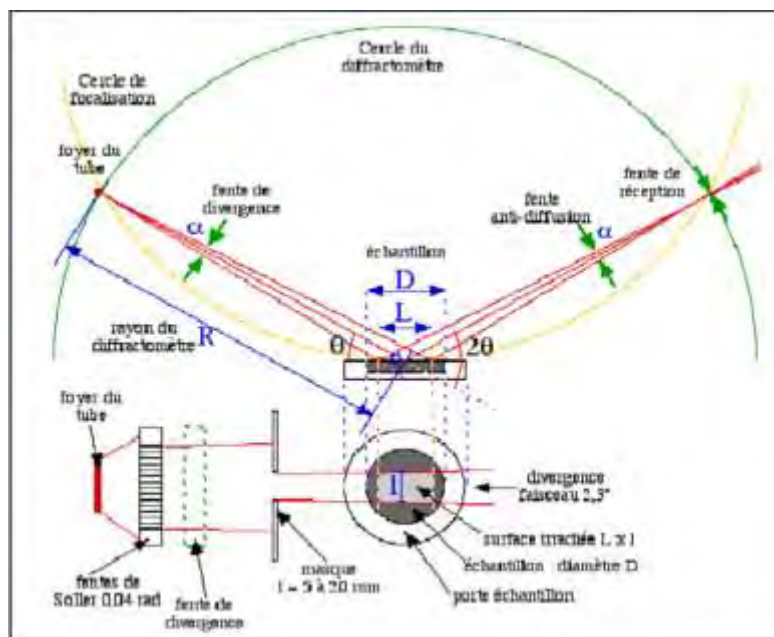


Fig.13 : Schéma du principe du diffractomètre [39]

II.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Cette technique produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ. Le phénomène physique à la base de la microscopie électronique à balayage est l'interaction entre un faisceau d'électrons incident et les électrons et noyaux des atomes constitutifs de l'échantillon à analyser. En effet dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés (vitesse d'accélération pouvant atteindre 30kV) par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X. Les électrons secondaires sont recueillis par des détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon.

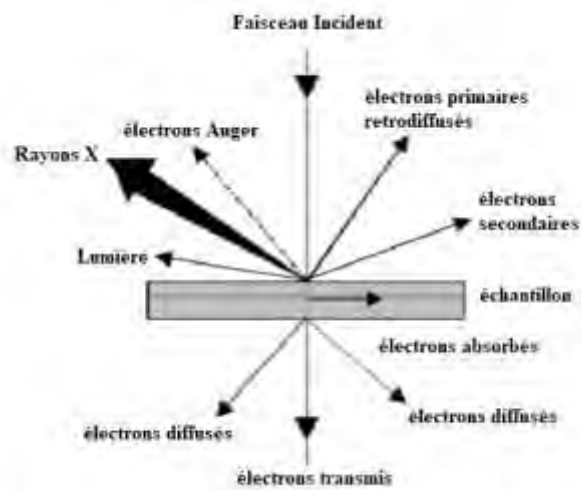


Fig. 14 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon [39]

La microscopie électronique à balayage a été réalisée sur un appareil ZEISS Merlin. Des images d'électrons secondaires ont été acquises avec un détecteur EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition.

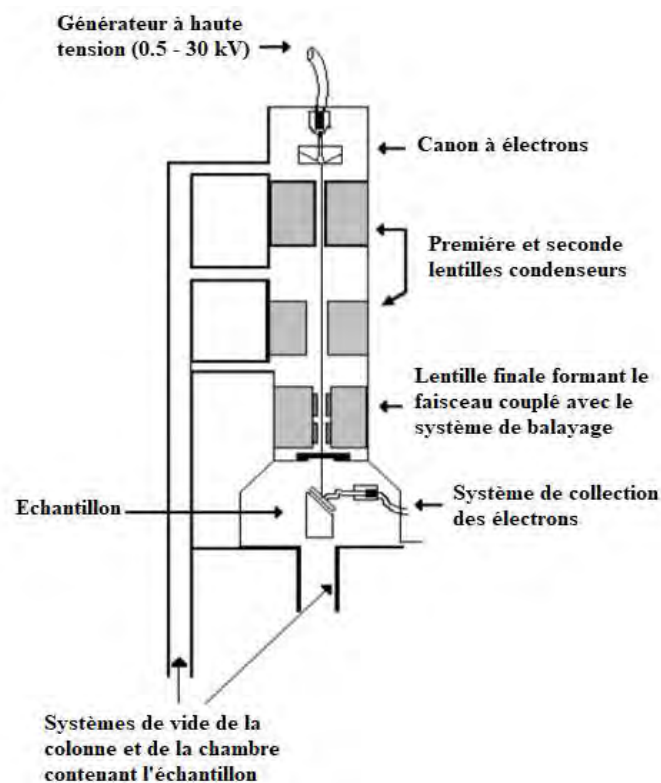


Fig. 15 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB) [39]

II.2 Caractérisations optiques :

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes méthodes optiques utilisées pour déterminer les propriétés intéressantes des pérovskites.

II.2.1 Spectroscopie UV/ visible :

La spectroscopie d'absorption UV/Visible est une des techniques les plus largement utilisées pour caractériser les matériaux solides ou les molécules en solution. Elle permet d'étudier comment un rayonnement électromagnétique se comporte lorsqu'il traverse un échantillon et d'en déduire des informations sur ses transitions électroniques. Expérimentalement, un faisceau de lumière incident d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ est envoyé à travers un échantillon. L'intensité lumineuse transmise (I_t) est mesurée pour chaque longueur d'onde incidente λ . On définit la transmittance T comme le rapport entre intensité lumineuse transmise I_t et initiale I_0 . La capacité de l'échantillon à absorber un rayonnement incident à une longueur d'onde donnée est appelée absorbance A , et est définie par la relation suivante :

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0} \quad [35]$$

On appelle alors spectre d'absorbance la courbe donnant A en fonction de la longueur d'onde incidente λ . Les mesures UV-vis ont été effectuées sur un Varian Cary 5000.

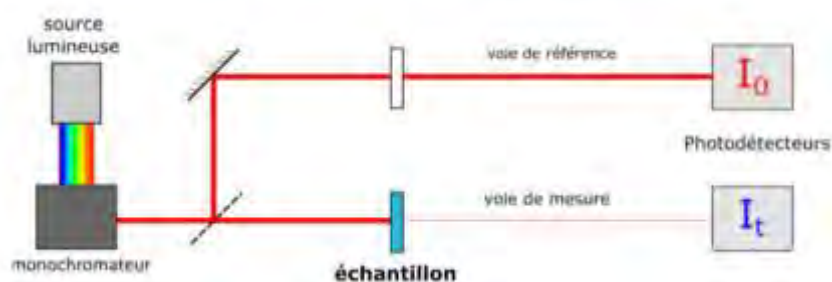


Fig.16 : Schéma présentant le principe de la spectrophotométrie d'absorption UV/Visible. [35]

II.2.2 Photoluminescence:

Les techniques de spectroscopie de photoluminescence sont extrêmement intéressantes lorsqu'on travaille avec des composés pouvant émettre de la lumière. L'étude de cette technique nous permet d'en connaître plus sur la structure électronique des pérovskites, en

fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la nature de l'halogène dans la composition de la pérovskite, ou encore la pureté plus ou moins grande du cristal.

Nous savons que lorsqu'un matériau (pérovskite) absorbe un photon incident d'énergie supérieure à son gap, il se forme une paire électron-trou liée par interaction coulombienne appelée exciton. Après l'absorption du photon, la pérovskite à l'état excité tend à revenir à l'état fondamental. L'électron et le trou se relaxent en bas de la bande de conduction (phénomène de thermalisation). Une fois la thermalisation en bas de bande faite, l'exciton se recombine en émettant un photon : c'est la photoluminescence.

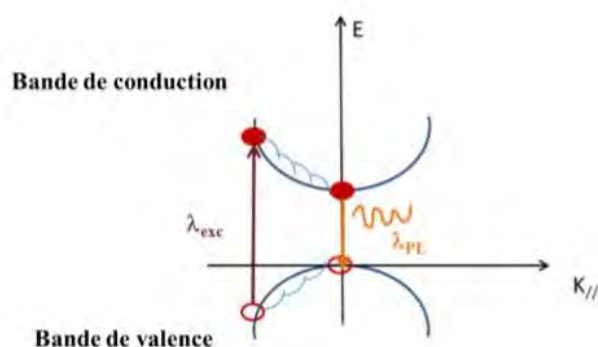


Fig.17 : Schéma du processus de photoluminescence. [34]

λ_{exc} : longueur d'onde excitatrice est, λ_{PL} : longueur d'onde d'émission

Les spectres de photoluminescence présents dans ce mémoire, ont été obtenus avec un appareil Fluorolog 322 (Horiba Jobin Yvon Ltd) avec la gamme longueur d'onde de 620 nm à 850 nm en excitant à 460nm. Les échantillons ont été montés 60° et l'émission a été enregistrée à 90° à partir du trajet du faisceau incident.

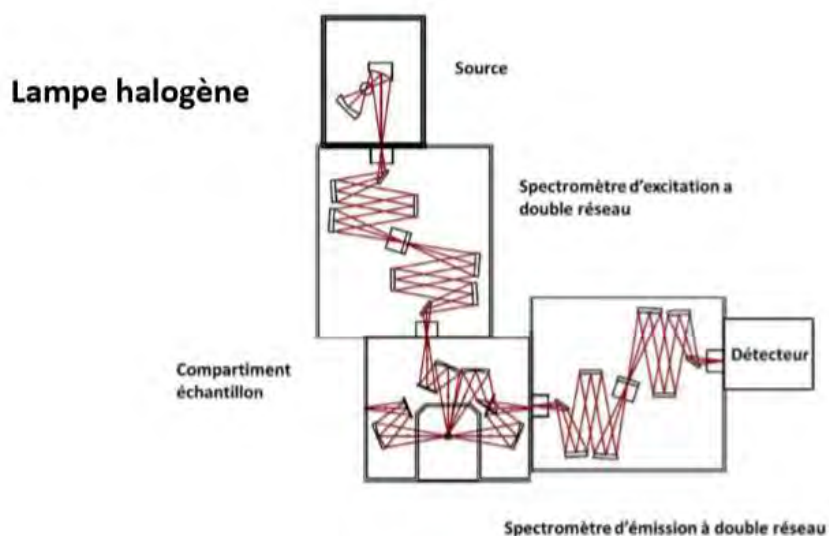


Fig.18 : Schéma optique du spectrophotomètre commercial FLUOROLOG [34]

Conclusion

Dans le chapitre 2, nous avons présentés le procédé de dépôt de la pérovskite ainsi que les différentes étapes de préparation du substrat et différentes solutions de précurseurs. De plus nous avons présentés les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de la pérovskite. Le chapitre suivant se concentrera sur les résultats de l'incorporation du cation rubidium (Rb^+) sur les cellules solaires à base de pérovskite.

Chapitre III. Résultats et discussion

Introduction

Après avoir exploré dans le chapitre précédent les différentes méthodes de caractérisation de la pérovskite, nous montrons dans ce chapitre que le petit cation rubidium (Rb^+) stable à l'oxydation peut être intégré dans une « cascade de cation » pour créer des matériaux à base de pérovskites dotés d'excellentes propriétés.

Dans un premier temps, le facteur de tolérance des métaux alcalins seront abordés. Par la suite nous étudierons les effets de l'intégration du cation rubidium Rb^+ dans les cellules solaires à base de pérovskite. Ceux-ci permettront de prouver que Rb^+ est un candidat pour l'intégration dans le réseau de pérovskite. La dernière partie sera consacrée aux excellentes propriétés du matériau à base de pérovskite contenant du Rb. Nous montrerons principalement les propriétés du dispositif RbCsMAFA .

I. Facteur de tolérance :

Les pérovskites les plus efficaces sont à base de plomb, de cations MA/FA et d'halogénures Br/I [40-42]. Récemment, Cs a été utilisé pour explorer des combinaisons de cations plus complexes: Cs/MA, Cs/FA et Cs/MA/FA [43-47]. Ces formulations de pérovskite présentent des propriétés inattendues. Les cellules solaires à base de Cs/MA/FA sont plus reproductibles et thermiquement stables que les mélanges MA/FA [47]. Cependant, toutes les combinaisons de cations Cs, MA et FA ont été sélectionnées, car chacune forme une phase noire « pérovskite » photoactive. [48-50]

Des progrès supplémentaires nécessitent l'exploration d'un cercle plus large de cations. Malheureusement, la plupart des cations monovalents ne concordent pas pour maintenir un pérovskite APbI_3 photoactif avec un facteur de tolérance de Goldschmidt approprié

$t = \frac{r_A + r_I}{\sqrt{2}(r_{Pb} + r_I)}$ (où r est le rayon ionique) compris entre 0,8 et 1,0 [51] rendant presque tous

les cations élémentaires trop petits pour être pris en compte. Nous illustrons ce point sur la **Fig.19**, qui présente les calculs du facteur de tolérance pour les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), ainsi que pour MA et FA (voir le **Tableau S₁** pour les valeurs numériques et les rayons ioniques). Nous avons sélectionné spécifiquement les métaux alcalins qui sont des cations monocristaux stables vis-à-vis de l'oxydation et présentent des propriétés électroniques déformées du matériau. [52]

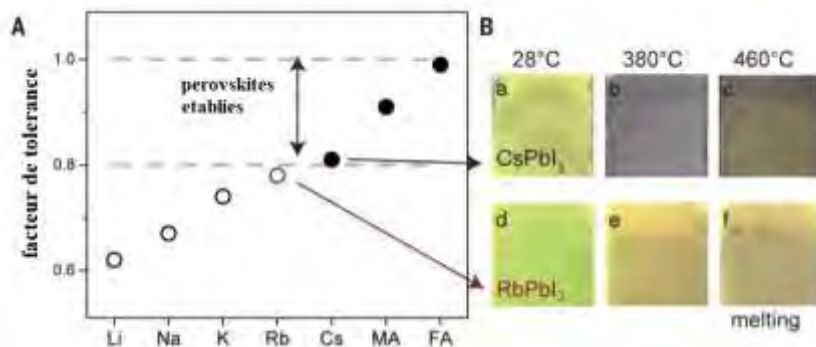


Fig.19 : Facteur de tolérance de la pérovskite à différentes températures. (A) Facteur de tolérance de la pérovskite $APbI_3$ avec le A stable à l'oxydation (Li, Na, K, Rb ou Cs) et MA ou FA. (B) $CsPbI_3$ et $RbPbI_3$ a $28^\circ C$, $380^\circ C$ ou $460^\circ C$. [53]

Tableau S₁: Calculs des facteurs de tolérance pour $APbI_3$ calculés à partir de $t = \frac{r_A + r_I}{\sqrt{2}(r_{Pb} + r_I)}$

avec $r_{Pb} = 119 pm$ et $r_I = 220 pm$ [53]. Le facteur octaédrique $\mu = \frac{r_{Pb}}{r_I} = 0.541$ pour tous ces

composés se situe dans l'intervalle $0.414 < \mu < 0.732$ pour la formation de pérovskite [20].

A-cation	Rayon (pm)	Facteur de tolérance pour $APbI_3$
Li	76	0.62
Na	102	0.67
K	138	0.75
Rb	152	0.78
Cs	167	0.81
MA	217	0.91
FA	253	0.99

Empiriquement, les pérovskites avec un facteur de tolérance compris entre 0.8 et 1.0 (ligne pointillées) présentent une phase noire photoactive (cercle pleins) par opposition aux phases photo inactives (cercles ouverts). Le facteur de tolérance montre que seuls $CsPbI_3$, $MAPbI_3$ et $FAPbI_3$ entrent dans la gamme des « pérovskites établies » avec une phase noire. Li, Na et K sont clairement en dehors de l'intervalle, alors que $RbPbI_3$ (cercle ouvert rouge) manque seulement de peu. Cette proximité de la $RbPbI_3$ de la limite fait du cation (Rb^+) un candidat pour l'intégration dans le réseau de pérovskite. Les rayons ioniques de Cs et Rb sont respectivement de 167 pm et 152 pm. Cette petite différence a toujours un impact important,

RbPbI₃ et CsPbI₃ dessinent la ligne de démarcation entre les phases pérovskite noire photo active et les phases non-pérovskite jaune photo inactive. Comme le montre le chauffage des films de CsPbI₃ et RbPbI₃ à différentes températures (**Fig. 19B**), les deux films sont jaunes à 28°C. Lors du chauffage à 380°C, seul le CsPbI₃ devient noir, alors que le RbPbI₃ reste jaune. À 460°C, les deux films commencent à fondre de manière irréversible, sans que RbPbI₃ ne présente jamais de phase noire; ceci est cohérent avec les observations de Trots et Myagkota [54]. Ainsi, seul CsPbI₃ a une phase noire, ce qui explique pourquoi Rb n'a jusqu'à présent pas été utilisé pour les PSC malgré sa stabilité à l'oxydation souhaitable.

II. Analyse de l'impact de l'intégration du Rb⁺ dans les cellules solaires à base de pérovskite :

II.1. Optimisation :

Dans ce travail, nous proposons d'incorporer Rb⁺, à peine plus petit que Cs⁺, dans une phase de pérovskite photoactive utilisant plusieurs formules du cation A. Nous retenons FA comme cation majoritaire en raison de la bande interdite bénéfique et décalée vers le rouge. Nous identifions quatre combinaisons jusque-là inexplorées: RbFA, RbCsFA, RbMAFA et RbCsMAFA. Nous utilisons la nomenclature de RbFA, RbCsFA, RbMAFA et RbCsMAFA pour désigner l'ensemble des composés de pérovskite aux valeurs optimisées (habituellement obtenu avec une addition de 5 à 10% de Rb).

Fig.20 : Optimisation des composés CsFA, RbFA et RbCsFA [55]

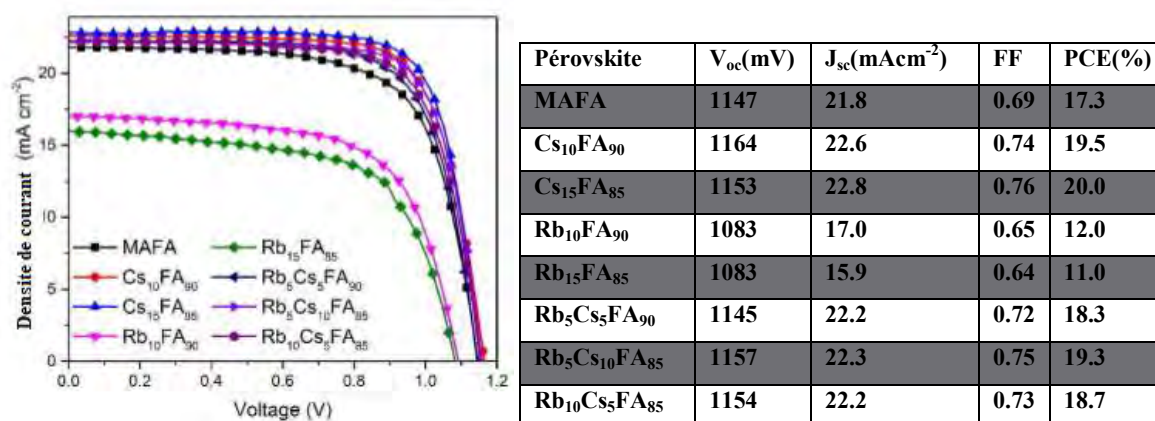
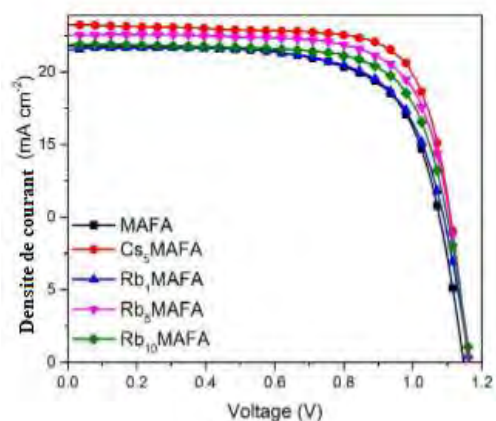
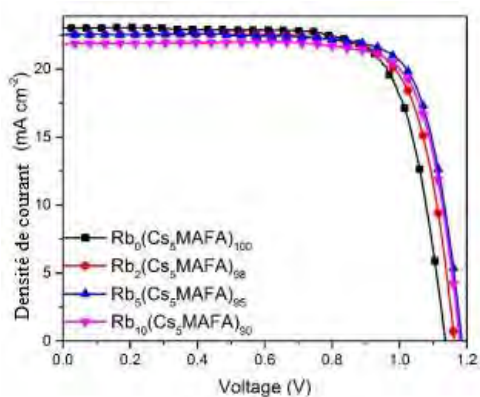


Fig.21 : Optimisation des CsMAFA et RbMAFA [55]



Pérovskite	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mAcm ⁻²)	FF	PCE(%)
MAFA	1147	21.8	0.69	17.3
Cs ₅ MAFA	1182	23.3	0.75	20.6
Rb ₁ MAFA	1163	21.6	0.70	17.5
Rb ₅ MAFA	1159	22.5	0.74	19.2
Rb ₁₀ MAFA	1166	21.9	0.72	18.5

Fig.22 : Optimisation du RbCsMAFA [55]



Pérovskite	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mAcm ⁻²)	FF	PCE(%)
Rb ₀ (Cs ₅ MAFA) ₁₀₀	1138	23.0	0.75	19.6
Rb ₂ (Cs ₅ MAFA) ₉₈	1163	22.5	0.76	19.9
Rb ₅ (Cs ₅ MAFA) ₉₅	1186	22.5	0.77	20.6
Rb ₁₀ (Cs ₅ MAFA) ₉₀	1179	21.9	0.78	20.1

Des performances raisonnables du dispositif ont été atteintes avec RbFA (12%), RbCsFA (19,3%), RbMAFA (19,2%) [comparable à la CsFA (20%)] et CsMAFA (20,6%), comme indiqué dans les **Fig.20 à 22** (mesuré sur une surface d'appareil de 0,16 cm²). Ainsi, Rb peut stabiliser la phase noire de la pérovskite à FA et être intégré dans les PSC, bien qu'il ne convienne pas comme composé RbPbI₃ pur. De manière surprenante, RbCsMAFA (avec 5% de Rb; **Fig.22**) a donné lieu à des PCE de 20,6%, avec une tension en circuit ouvert V_{oc} de 1186 mV. Notre travail portera essentiellement sur le dispositif RbCsMAFA pour justifier l'impact de l'approche d'intégration Rb⁺ pour les PSC.

II.2. Analyse par UV-vis et photoluminescence :

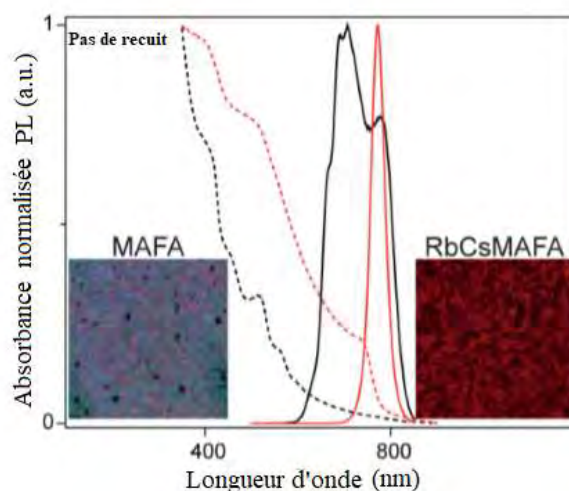


Fig.23 : Caractérisation des films non recuits. UV-vis (lignes pointillées) et PL (lignes pleines) des films MAFA non recuits (noir) et RbCsMAFA (rouge). [53]

Les images en encart montrent des mesures de microscopie à fluorescence (taille d'image ~ 26mm×26mm) des films MAFA et RbCsMAFA. Chaque image est une superposition de trois plages d'émission échantillonnées de 640 à 650 nm (affectées en vert), 680 à 690 nm (bleu) et 725 à 735 nm (rouge). Les couleurs ont été choisies pour assurer des caractéristiques facilement perceptibles.

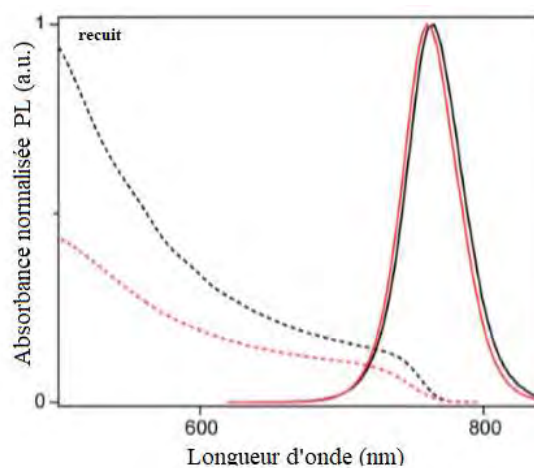


Fig.24 : UV-vis (lignes pointillées) et PL (lignes pleines) des films MAFA(noir) et RbCsMAFA (rouge) recuits à 100°C pendant 1 heure. [53]

Nous avons étudié les conditions initiales du processus de cristallisation du composé RbCsMAFA lors du recuit à 100°C, qui est nécessaire pour cristalliser complètement les films de pérovskite. Sur la **Fig.23**, nous présentons les données de rayons ultraviolets visibles (UV-vis) et de photoluminescence (PL) des films MAFA et RbCsMAFA non recuits. Alors que

MAFA montrait plusieurs pics de PL avec des maxima allant de 670 à 790 nm, le film RbCsMAFA avait un pic étroit à 770 nm attribuable à la pérovskite. Les encarts de la **Fig.23** sont des cartes de microscopie à fluorescence de la surface des films non recuits, montrant que les films MAFA comprennent diverses espèces émissives qui forcent le film recuit à se cristalliser avec des conditions initiales non homogènes. Cependant, les films RbCsMAFA étaient émissifs dans une gamme étroite et ont commencé à se cristalliser à partir de conditions plus homogènes. Ainsi, l'addition des cations inorganiques a imposé une cristallisation qui commence par une phase pérovskite photoactive (près de l'émission finale après le recuit) au lieu d'un mélange d'émissions variables qui doivent converger vers l'émission finale (voir **Fig.24**). Ces résultats sont cohérents avec la haute reproductibilité élevée et le manque de phase jaune dans les films RbCsMAFA.

II.3. Analyse par DRX :

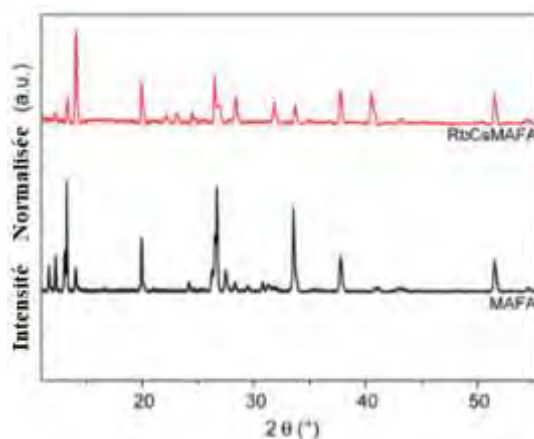


Fig.25 : Données DRX des films MAFA et RbCsMAFA non recuits [53].

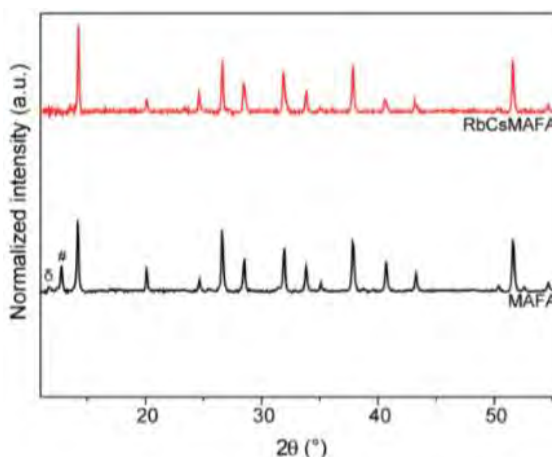


Fig.26 : Données XRD des films recuits MAFA et RbCsMAFA. Les pics **PbI₂** et de phase jaune sont notés respectivement # et d [53].

En outre, nous avons collecté les données de diffraction des rayons X (DRX) correspondantes des films non recuits (**Fig.25**) qui montraient un pic de pérovskite prononcé pour le RbCsMAFA par rapport aux films MAFA. Sur la **Fig.26**, nous montrons des données analogues après recuit, y compris des données qui révèlent une bande interdite RbCsMAFA d'environ 1,63 eV (légèrement décalé en bleu par rapport à MAFA à environ 1,12 eV) ne contenant ni un PbI_2 ni un pic de phase jaune. Les pics de pérovskite à faible angle pour MAFA et RbCsMAFA se produisent respectivement à $14,17^\circ$ et $14,25^\circ$, révélant que Rb a effectivement modifié le cristal.

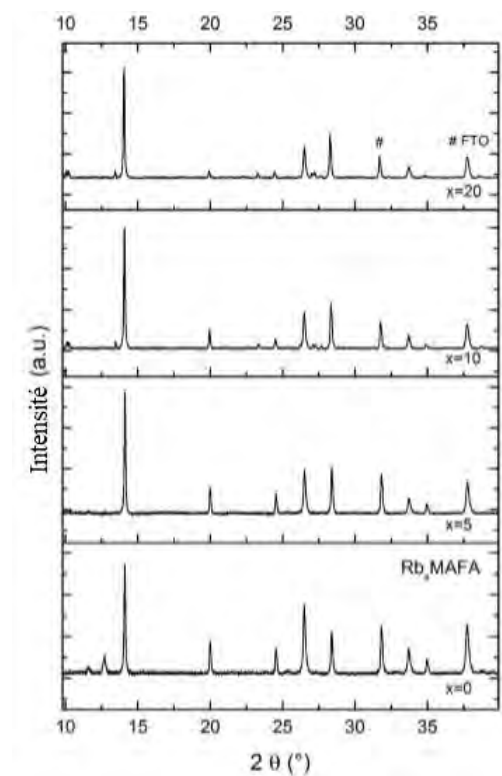


Fig.27 : DRX de la série Rb_xMAFA [55].

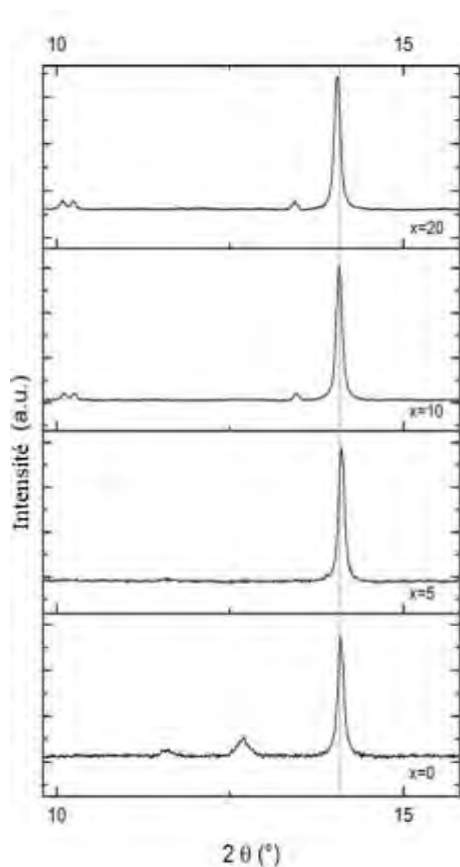


Fig.28 : Vue agrandie de la série Rb_xMAFA [55].

Aux **Fig.27** et **28**, nous montrons les données de DRX de la pérovskite de $RbMAFA$ où nous avons augmenté la concentration de Rb. De manière similaire au $CsMAFA$, nous avons observé que l'excès de plomb et les impuretés de phase jaune de la pérovskite $MAFA$ disparaissaient lorsque Rb était ajouté. Pour Rb_5MAFA , il y a eu un changement d'angle plus large pour le pic de pérovskite.

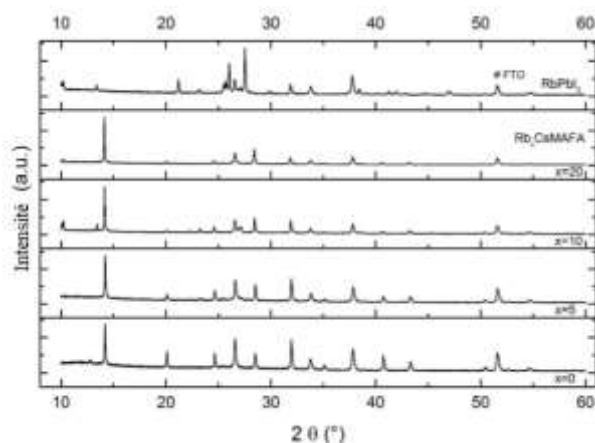


Fig.29 : Série $Rb_xCsMAFA$ avec une référence $RbPbI_3$ [55].

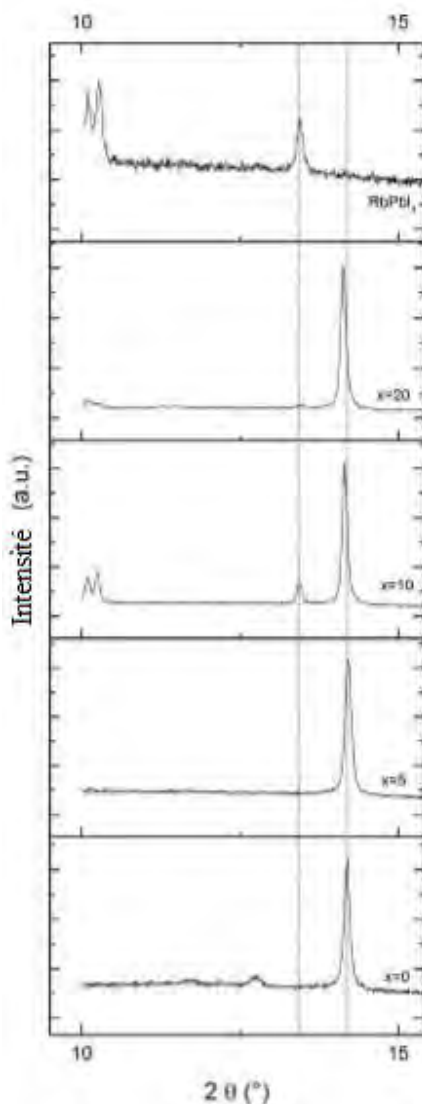


Fig.30 : Vue agrandie de la série Rb_xCsMAFA avec une référence RbPbI₃ [55].

De plus, dans les **Fig.29** et **30**, nous montrons une série de pérovskite RbCsMAFA avec une quantité accrue de Rb et avec une référence RbPbI₃. Nous avons observé que le pic de pérovskite s'est déplacé vers des angles plus larges pour Rb₅CsMAFA ainsi qu'une suppression supplémentaire du PbI₂ résiduel (12,7 °) et du pic de phase jaune (11,7 °) de la pérovskite à base de FA. Au fur et à mesure que Rb était ajouté, nous avons noté l'apparition d'un deuxième pic à 13,4° et d'un double pic à 10,1° qui coïncident avec les pics de la phase jaune pure RbPbI₃, indiquant une ségrégation de phase à des concentrations de Rb plus élevées. Ceci est en accord avec les travaux antérieurs dans lesquels une ségrégation de phases a également été observée lorsqu'on ajoutait davantage de Cs à la pérovskite à base de FA.

II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage :

De plus, des images au microscope électronique à balayage (MEB) en vue de dessus ont révélé la présence de gros cristaux dans les dispositifs RbCsMAFA (**Fig.31**), qui se sont révélés bénéfiques pour les mesures de photovoltaïques. Des mesures par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (**Fig.32**) ont indiqué la présence et la distribution de Cs et de Rb dans la couche de pérovskite.

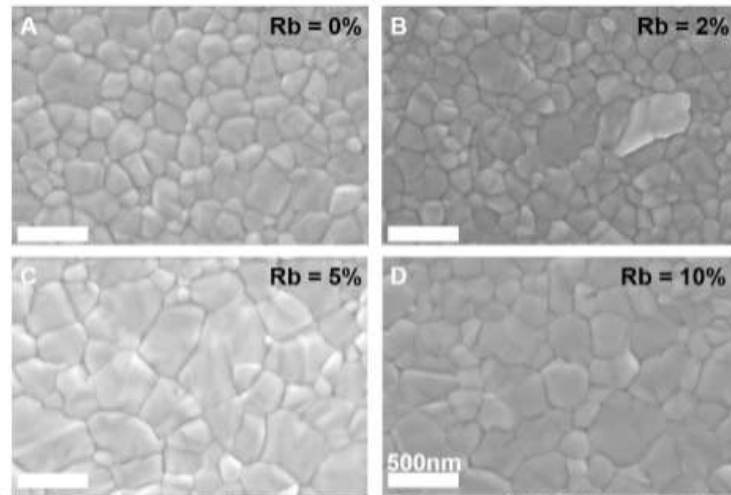


Fig.31 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de dessus des séries RbxCsMAFA avec (A) 0%Rb (B) 2%Rb (C) 5%Rb et (D) 10%Rb. Les barres d'échelles sont à 500 nm. [53]



Fig.32 : Image SEM et cartographie par spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de I, Pb, Cs et Rb. [53]

III. Étude des dispositifs RbCsMAFA :

1) Détermination de la tension a circuit ouvert (V_{oc}) :

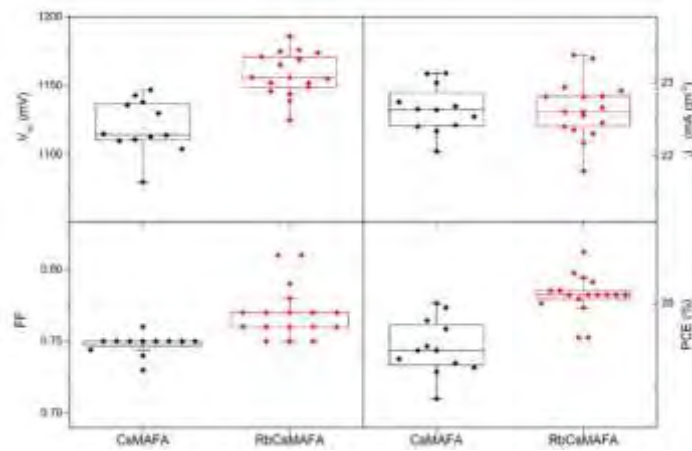


Fig.33 : Données Statistiques (V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE) de 12 appareils CsMAFA et 17 appareils RbCsMAFA. [55]

Nous avons collecté des données statistiques sur les appareils RbCsMAFA (avec 12 dispositifs CsMAFA et 17 dispositifs RbCsMAFA) mesurés à une vitesse de balayage de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (voir la Fig.33) et observés des performances supérieures à celle du CsMAFA. De manière remarquable, la V_{oc} moyenne est passée de 1120 à 1158 mV et le facteur de remplissage (FF) de 0,75 à 0,78.

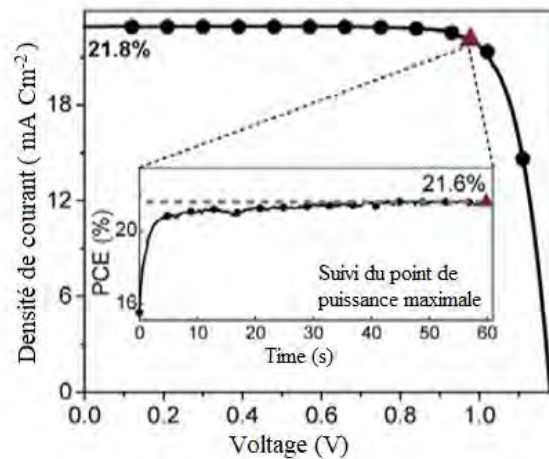


Fig.34: Courbe densité de courant/Tension (JV), prise à une vitesse de balayage de 10mVs^{-1} . [53]

Tableau S₂ : Tension en circuit ouvert (V_{oc}), densité de courant de court-circuit (J_{sc}), facteur de forme (FF) et efficacité de conversion de puissance (PCE) du dispositif RbCsMAFA de la Fig.34. [55]

Sens de balayage	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)
FB à SC	22.8	1180	0.81	21.8
SC à FB	22.8	1173	0.80	21.3

Sur la **fig.34**, nous montrons que la cellule RbCsMAFA la plus performante a atteint une puissance de sortie stabilisée de 21,8% avec FF de 81%, $J_{sc} = 22,8 \text{ mAcm}^{-2}$ et V_{oc} de 1180 mV. Les courbes ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 10 mVs^{-1} de la polarisation directe (FB) à la condition de court-circuit (SC), et inversement. Le balayage avant et arrière est indiqué dans le **tableau S2**. L'encart montre le point de puissance maximale (MPP) indépendant de la vitesse de balayage pendant 60s, résultant en une efficacité stabilisée de 21,6% à 997 mV et $22,1 \text{ mAcm}^{-2}$ (affichés sous forme de triangles dans les balayages J-V et MPP).

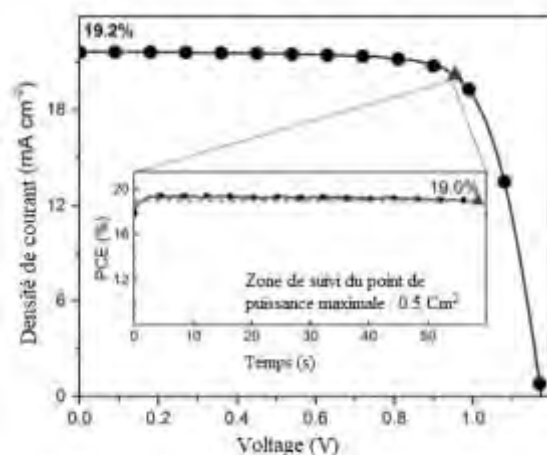


Fig.35: Courbe JV, prise à un taux de balayage de 10mVs^{-1} . [55]

Nous avons également atteint un PCE stabilisé de 19,2% sur un dispositif RbCsMAFA avec une zone active de $0,5\text{cm}^2$ (voir **Fig.35**). L'encart montre le point de puissance maximale (MPP) indépendant de la vitesse de balayage pendant 60s, ce qui donne une efficacité stabilisée de 19,0% à 949 mV et $20,0 \text{ mA cm}^{-2}$ (affichés sous forme de triangles rouges dans le scan JV et MPP, respectivement).

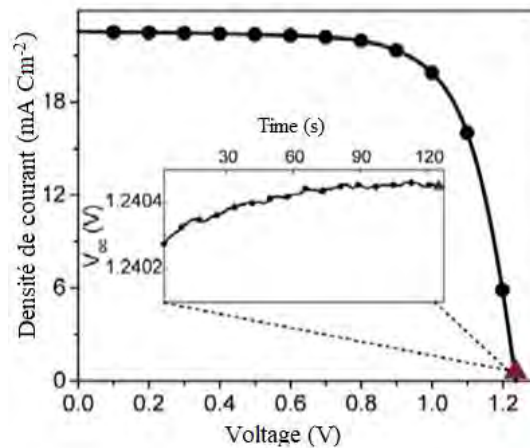


Fig.36 : Courbe J-V du dispositif à plus haute V_{oc} . [53]

Pour déterminer correctement la valeur de V_{oc} , nous avons examiné les dispositifs RbCsMAFA avec la zone active étant entièrement éclairée, maintenue à température ambiante et sous une atmosphère inerte d'azote. Cette configuration a permis une valeur de V_{oc} précise sans effets de chauffage ou de dégradation (par exemple de l'humidité). Sur la **Fig.36**, pour l'un de nos appareils les plus performants, nous avons mesuré une V_{oc} exceptionnelle de 1240 mV, comme le confirme le suivi de l'encart V_{oc} au cours du temps (affichés sous forme de triangles rouges dans les scans J-V et V_{oc}).

La « perte de potentiel » (différence entre V_{oc} et la bande interdite) n'est que d'environ 0,39 V, ce qui est l'une des plus faibles enregistrées pour un matériau photovoltaïque, ce qui implique de très faibles pertes par recombinaison sans radiation [56]. La haute V_{oc} est particulièrement intrigante, car il s'agit du paramètre principal empêchant les PSC d'atteindre leur limite thermodynamique (J_{sc} et FF approchent déjà de leurs valeurs maximales). Théoriquement, dans des matériaux très purs et sans défauts ne comportant qu'une recombinaison radiative, la perte de potentiel peut aller de 0,23 V (bande interdite de 1eV) à 0,3V (bande interdite de 2eV). En particulier, le silicium, principal matériau photovoltaïque industriel, ne peut pas approcher cette limite en raison de sa bande interdite indirecte et de sa reconstitution Auger, présentant une perte de potentiel d'environ 0,4 V pour les dispositifs les plus efficaces [56].

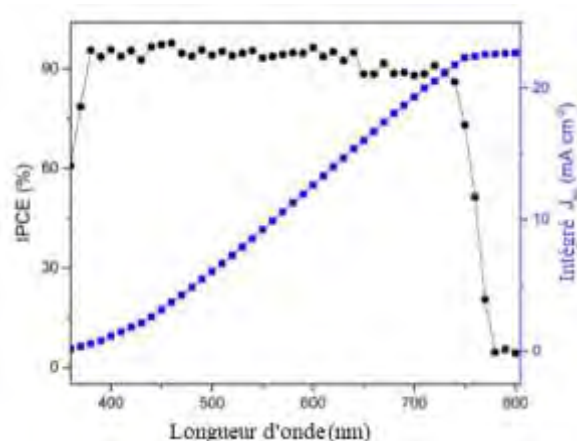


Fig.37 : Efficacité quantique externe de l'appareil champion. [55]

Sur la **Fig.37**, on remarque que la densité de courant de court-circuit intégrée de $22,7 \text{ mAcm}^{-2}$ suit les balayages JV du simulateur solaire. La densité de courant de court-circuit mesurée J_{sc} correspond donc à la mesure de l'efficacité du courant (IPCE) du photon incident.

III.2. Mesure du rendement quantique d'électroluminescence (EQE_{EL}) :

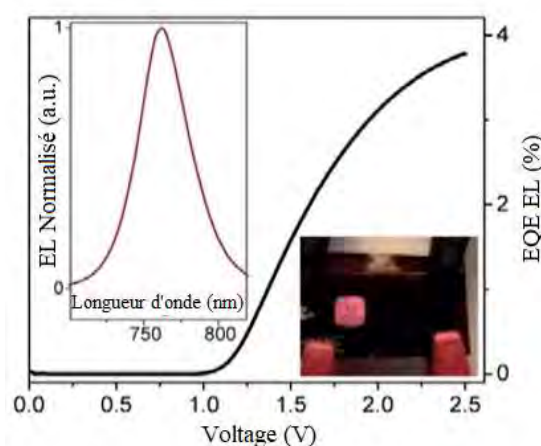


Fig.38 : Électroluminescence EQE_{EL} en fonction de la tension. [53]

L'encart de gauche montre le spectre EL correspondant sur la longueur d'onde. L'encart de droite montre une cellule solaire (taille de l'appareil $\sim 1,4 \text{ cm} \times 2,8 \text{ cm}$) avec deux zones actives. La zone gauche est exploitée comme une LED affichant une émission rouge visible même sous la lumière ambiante. Dans le même temps, la bonne zone peut être utilisée comme cellule solaire ou photo détecteur.

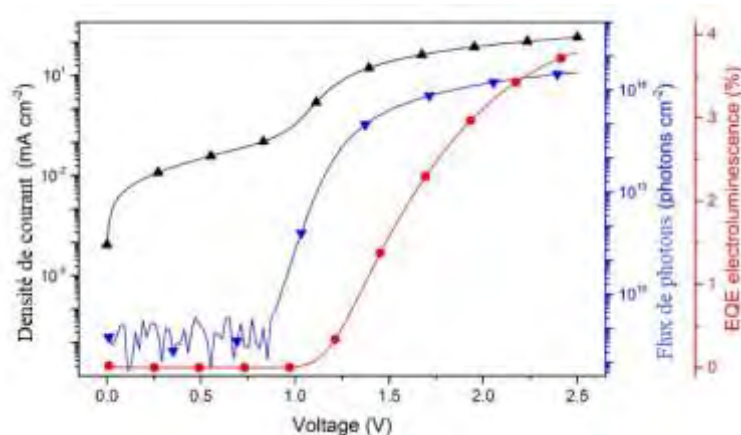


Fig.39 : Courbe J-V (noir), flux de photons émis (bleu) et EQE_{EL} calculé (rouge). [55]

Les pertes de recombinaison non radiative ont été quantifiées en mesurant le rendement quantique d'électroluminescence externe (EQE_{EL}), qui est supérieur de 1% à un courant d'attaque égal au courant de court-circuit (voir la Fig.38). Cette valeur est du même ordre de grandeur et donc cohérente avec un rendement quantique de PL externe mesuré de 3,6% pour RbCsMAFA (et de 2,4% pour CsMAFA). Nous avons utilisé l' EQE_{EL} et le spectre d'émission pour prédire une valeur V_{oc} de 1240 mV, confirmant indépendamment la valeur mesurée à partir de la courbe J-V. (voir Fig.39)

De plus, pour des courants de conduite plus élevés, l' EQE_{EL} de la Fig.38 atteint 3,8%, faisant de la cellule solaire l'une des LED de pérovskite les plus efficaces, émettant dans le domaine spectral proche infrarouge/rouge [57-59]. Le film S_1 montre un appareil RbCsMAFA monté dans notre support d'appareil personnalisé. Lorsque nous nous sommes orientés vers le maximum d'émission et de retour, nous avons observé un EL lumineux en plein jour. À titre de comparaison, pour les cellules solaires au silicium disponibles dans le commerce, $EQE_{EL} \approx 0,5\%$ (20). Ces valeurs pour nos dispositifs de PSC indiquent que toutes les sources principales de recombinaison non radiative ont été fortement supprimées et que le matériau présente une très faible densité et des défauts de surface.

III.3. Comportement de transport de charges :

Nous avons également étudié le comportement de transport au moyen de la spectroscopie à photocourant modulée en intensité (IMPS); Le photocourant a été laissé reposer pendant 300 s avant le balayage de fréquence. Les résultats suggèrent que le transport de charge à l'intérieur de la couche de pérovskite RbCsMAFA est sensiblement plus rapide que dans CsMAFA, qui est déjà beaucoup plus exempt de défauts que MAFA [55]. [Voir aussi Fig.40].

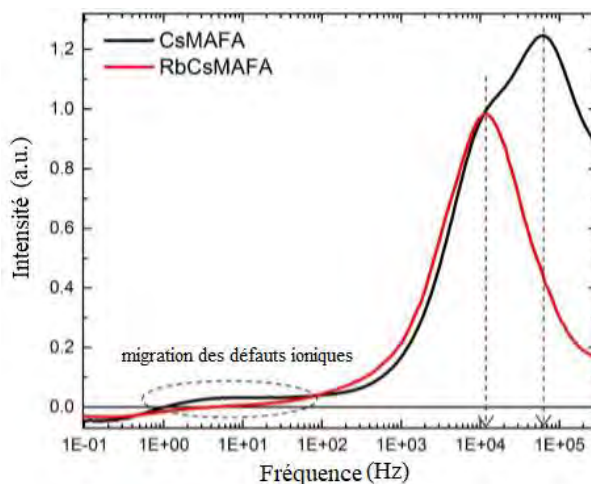


Fig.40 : Spectres de fréquence des composants imaginaires pour les dispositifs CsMAFA et RbCsMAFA. [53]

En **Fig.40**, nous montrons la composante imaginaire des spectres de fréquence IMPS pour les dispositifs CsMAFA et RbCsMAFA. La trace CsMAFA présente deux fonctionnalités autour de $1\text{E} + 4$ et $6\text{E} + 4$ Hz. Nous les attribuons aux fréquences de résonance de la dynamique de charge au sein de la couche active de pérovskite et aux matériaux sélectifs de charge électron / trou, respectivement [60,61]. Notamment, la trace de RbCsMAFA ne montre clairement que la caractéristique basse fréquence à $1\text{E} + 4$ Hz sans indication d'aucune autre caractéristique jusqu'à la résolution de l'instrument à $5\text{E} + 5$ Hz. Ceci est cohérent avec un transport de charge amélioré au sein de la couche de pérovskite RbCsMAFA par rapport à CsMAFA qui est déjà beaucoup plus rapide que MAFA [61]. La caractéristique à $1\text{E} + 4$ Hz est identique pour CsMAFA et RbCsMAFA, ce qui suggère que le transport de charge dans les matériaux sélectifs de charge électron / trou n'est pas affecté par la pérovskite. En passant des fréquences hautes aux basses (en dessous de $1\text{E} + 2$ Hz), la trace de RbCsMAFA passe rapidement à zéro, tandis que CsMAFA affiche un signal qui persiste jusqu'à 1 Hz. Nous avons associé cette fenêtre de fréquence de résonance ($1\text{E}-1$ à $1\text{E} + 3$ Hz) à la migration des défauts ioniques au sein de la couche de pérovskite [62]. La différence entre CsMAFA et RbCsMAFA dans cette région de fréquence peut être interprétée de deux manières:

- i. RbCsMAFA ne présente aucun défaut ionique apparent par rapport à CsMAFA (détectable dans cette gamme de fréquences).
- ii. Les défauts ioniques au sein du réseau RbCsMAFA sont moins susceptibles de migrer. Les deux cas sont fortement souhaités pour réduire l'impact néfaste de la migration des ions sur les performances et la stabilité à long terme du dispositif.

III.4. Stabilité thermique :

En dépit des rendements élevés et d'un EL exceptionnel, ce matériau à base de pérovskite contenant du Rb doit pouvoir atteindre une stabilité élevée. Cette tâche n'est pas anodine compte tenu de la nature hygroscopique des films pérovskites, des instabilités de phase et de la sensibilité à la lumière [63]. Fait intéressant, le talon d'Achille des PSC n'est pas nécessairement la pérovskite elle-même, mais le matériau de transport de trous spiro-OMeTAD couramment utilisé qui devient perméable (à température élevée) à la diffusion d'électrodes métalliques dans la pérovskite, provoquant une dégradation irréversible [64,65]. Cet effet peut être atténué avec des couches tampons ou en évitant l'utilisation d'électrodes en métal [64-66]. Alternativement, pour les tests de contrainte de chaleur-lumière combinés dans ce travail, nous avons trouvé une couche mince de polymère de polytriarylamine (PTAA) (voir l'image SEM sur la fig.12) pour fonctionner aussi bien [67]. Nous avons imposé les protocoles ci-dessus simultanément et des appareils vieillissent pendant 500 heures à 85°C sous illumination continue avec suivi de l'intensité maximale et du point de puissance maximale (MPP) dans une atmosphère d'azote. Cet essai de résistance composé dépasse les normes industrielles [68]. Nous montrons le résultat sur la Fig.41 (courbe rouge). L'appareil a démarré avec une efficacité supérieure à 17% à la température ambiante avant l'application du protocole de vieillissement (voir la Fig.42 pour les valeurs non normalisées de PCE, FF, J_{sc} , V_{oc} , JMPP et VMPP). Au cours de l'étape à 85 ° C (dans laquelle V_{oc} est inévitablement abaissé), le dispositif a conservé 95% de ses performances initiales.

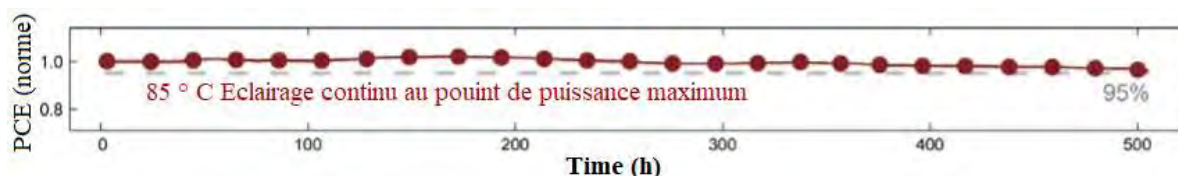


Fig.41 : Essai de la stabilité thermique d'une cellule solaire en pérovskite. [53]

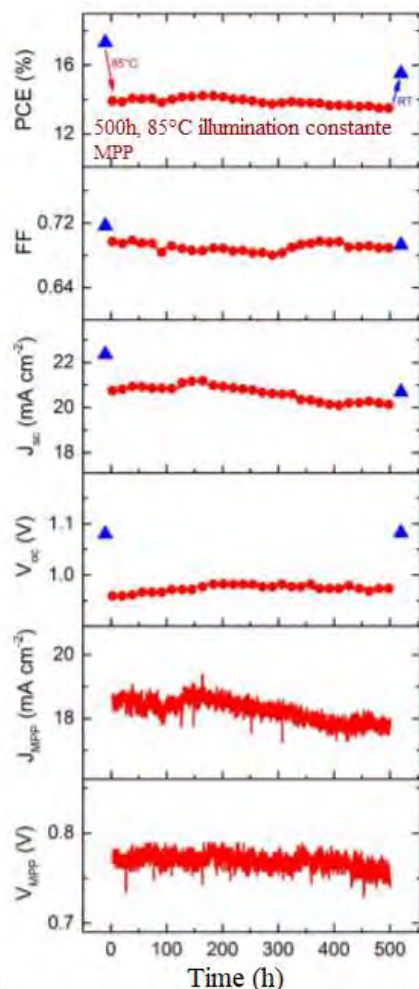


Fig.42: PCE, FF, J_{sc} , V_{oc} , J_{MPP} et V_{MPP} d'un dispositif RbCsMAFA. [53]

Les triangles bleus indiquent les performances de l'appareil à température ambiante avant et après l'application du protocole de vieillissement. Une petite augmentation du PCE de 0,3% peut être observée dans les 200 h qui pourrait provenir d'un PTAA polymère réorganisé sous l'effet de la chaleur.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré que le petit cation (Rb^+) rubidium stable à l'oxydation peut être intégré dans une « cascade de cations » pour créer des matériaux à base de pérovskite dotés d'excellentes propriétés. Nous avons atteint des rendements stabilisés allant jusqu'à 21,6% (valeur moyenne 20,2%) sur de petites superficies (une stabilité de 19,0% sur une cellule de 0,5 centimètre carré) ainsi qu'une électroluminescence de 3,8%. La tension de circuit ouvert de 1,24 volt à une bande interdite de 1,63 électron volt entraîne une perte de potentiel de 0,39 volt, contre 0,4 volt pour les cellules au silicium commerciales. Les cellules

revêtues de polymère ont maintenu 95% de leurs performances initiales à 85°C pendant 500 heures sous un éclairage maximal et un suivi du point de puissance maximale. Les cellules solaires pérovskites à faible coût ont obtenu des rendements de conversion d'énergie certifiés de 22,1%.

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire a été d'améliorer les performances photovoltaïques des cellules solaires à base de pérovskite. Parmi les défis de ce travail, a été l'incorporation du cation rubidium dans ces types de cellules. Nous avons privilégié dans ce mémoire une technique de dépôt : le spin-coating.

Dans la chapitre II, nous avons présenté les procédés de dépôt que nous avons utilisé pour réaliser les différentes couches constituant la cellule. La solution de pérovskite a été déposée sur un substrat de type verre FTO / TiO_2 compact/ TiO_2 mésoporeux dont la préparation a été détaillée. Les solutions de précurseurs ont été mélangées selon les proportions stœchiométriques pour obtenir la pérovskite désirée. Pour le dépôt du film de pérovskite hybride nous avons utilisé la technique de dépôt en solution, en une étape, technique peu coûteuse et simple à mettre en œuvre. Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de nos études.

Enfin, le chapitre III est consacré aux résultats et discussion. Dans ce chapitre est analysé les effets de l'intégration du cation rubidium dans les cellules solaires à base de pérovskite. D'abord nous avons calculé le facteur de tolérance de quelques métaux alcalins afin d'observer les pérovskites présentant des phases photoactives. Ensuite, dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons optimisé quelques pérovskites. Cela montre que Rb peut stabiliser la phase noire de la pérovskite à FA et être intégré dans les PSC, bien qu'il ne convienne pas comme composé RbPbI_3 pur. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, une étude sur les dispositifs RbCsMAFA a été faite. Cette étude nous a permis de savoir que les dispositifs RbCsMAFA présentent une perte de potentiel de 0.3V (qui est inférieur à celle du silicium 0.4V), une très faible densité et des défauts de surface et un transport de charge plus rapide que les dispositifs ne possédant pas de rubidium.

References

- [1] (Source : <http://www.actu-environnement.com>)
- [2] Bhattacharya T, Chakraborty AK, Pal K. Effects of ambient temperature and wind speed on performance of monocrystalline solar photovoltaic module in Tripura, India. *J Sol Energy* 2014; 2014:1–5.
- [3] Kim H, Park E, Kwon SJ, Ohm JY, Chan HJ. An integrated adoption model of solar energy technologies in South Korea. *Renew Energy* 2014;66:523–31.
- [4] André Boyer. Les limites physiques de la robotique. 2019; www.andreboyer.over-blog.com.
- [5] (Source : www.lenergeek.com)
- [6] Priscila Gonçalves Vasconcelos Sampaioa, Mario Orestes Aguirre Gonzálezb. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74 (2017) 590–601.
- [7] Goetzberger A, Hebling C, Schock HW. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mater Sci Eng: R: Rep* 2003; 40(1):1–46.
- [8] Silveira JL, Tuna CE, Lamas WQ. The need of subsidy for the implementation of photovoltaic solar energy as supporting of decentralized electrical power generation in Brazil. *Renew Sustain Energy Rev* 2013; 20:133–41.
- [9] Mondo-Hernández J, Alonso BC, Hernández-Álvaro J, Ceils-Carrillo B. An overview of solar photovoltaic energy in Mexico and Germany. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;31:639–49.
- [10] Hosenuzzaman M, et al. Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation. *Renew Sustain Energy Rev* 2015; 41:284–97.
- [11] Lan Z, Li J. Photovoltaic technology and electricity saving strategies for fixed-velocity-measuring system. *TELKOMNIKA Indones J Electr Eng* 2014; 12(6):4419–26.
- [12] Novacheck J, Johnson JX. The environmental and cost implications of solar energy preferences in renewable portfolio standards. *Energy Policy* 2015; 86:250–61.
- [13] Gangopadhyay U, Jana S, Das S. State of Art of Solar Photovoltaic Technology. In: *Proceedings of International Conference on Solar Energy Photovoltaics*; 2013.
- [14] J. S. Manser, J. A. Christians and P. V. Kamat. (2016). Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem. Rev.*, 116 (21), 12956–13008.
- [15] T. C. Sum & N. Mathews. (2014). Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy and Environmental Science*, 7, 2518-2534.

- [16] Khaoula Jemli. Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage. Autre. Université Paris-Saclay; Faculté des Sciences de Bizerte (Tunisie), 2016. Français. NNT: 2016SACLN009. Tel-01291443.
- [17] V.M. Goldsmith, T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen *Skrifter. Norske. Viedenkaps.Akad. Oslo, Mat. Nat. 2*, 117 (1926).
- [18] Li, C.; Soh, K. C. K.; Wu, P. Formability of ABO₃ perovskites. *J. Alloy Compd.* 2004, 372, 40–48.
- [19] Mathilde Bouchard. Pérovskites halogénées AMX₃: synthèse, substitution cationique et étude structurale. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT: 2018GREAV008. Tel-01803325.
- [20] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao and Z. Guo. Formability of ABX₃ (X=F, Cl, Br) halide perovskite. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 64,702-707 (2008).
- [21] Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Graetzel, M.; White, T.J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 5628–5641.
- [22] De Wolf, S.; Holovsky, J.; Moon, S.-J.; Löper, P.; Niesen, B.; Ledinsky, M.; Haug, F.-J.; Yum, J.-H.; Ballif, C. Organometallic halide perovskites : sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1035–1039.
- [23] Yin, W.-J.; Shi, T.; Yan, Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Adv. Mater.* 2014, 26, 4653–4658.
- [24] M. I. Ahmed, A. Habib & S. S. Javaid. (2015). Perovskite Solar Cells: Potentials, Challenges, and Opportunities. Hindawi.
- [25] E. Knittle & R. Teanloz. (1987). Synthesis and Equation of State of (Mg,Fe)SiO₃ Perovskite to Over 100 Gigapascals. *Science*, 235, 668-670.
- [26] “Solar Generation V” Greenspace-European. Photovoltaic Industry Association.
- [27] N-G Park. (2014). Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18(2), 65–72.
- [28] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, Nripan Mathews & S. Mhaisalkar. (2014). Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 9221-9225.

- [29] De Wolf, S.; Holovsky, J.; Moon, S.-J.; Löper, P.; Niesen, B.; Ledinsky, M.; Haug, F.-J.; Yum, J.-H.; Ballif, C. Organometallic halide perovskites : sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1035–1039.
- [30] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. Tse-Wei Wang, S. D. Stranks & R.J. Nicholas. (2015). Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 11, 582-588.
- [31] V. D’Innocenzo, G. Grancini, M. J.P. Alcocer, A. R. Srimath Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee and Annamaria Petrozza. (2014). Excitons versus free charges in organo-lead trihalide perovskites. *Nature Communications*
- [32] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, Michael Grätzel & T. C. Sum. (2013). Long-Range Balanced Electron- and Hole- Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, 342 (6156), 344-347.
- [33] C. Motta, F. El-Mellouhi & S. Sanvito. (2014). Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites. *Scientific Reports*, 5 (12 746).
- [34] Khaoula Jemli. Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage. Autre. Université Paris-Saclay; Faculté des Sciences de Bizerte (Tunisie), 2016. Français. NNT: 2016SACLN009. Tel-01291443
- [35] Ferdinand Ledee. Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2 dimensions pour le photovoltaïque et l’émission de lumière. Autre. Université Paris-Saclay, 2018. Français. NNT: 2018SACLN045. Tel-01960754.
- [36] Juan-Pablo Correa-Baena, Miguel Anaya, Gabriel Lozano, Wolfgang Tress, Konrad Domanski, Michael Saliba, Taisuke Matsui, Tor Jesper Jacobsson, Mauricio E. Calvo, Antonio Abate, Michael Grätzel, Hernán Míguez, and Anders Hagfeldt (2016/07). Unbroken Perovskite: Interplay of Morphology, Electro-optical Properties, and Ionic Movement. *Advanced materials*, vol.28, no. 25, p. 5031-5037.
- [37] F. Benabdallah, « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et Électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés », thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France (2013).
- [38] K. Gauthron, J.S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. Al Choueiry, S. J. Zhang, A. Bréhier, L. Largeau, O. Mauguin, J. Bloch and E. Deleporte. Optical spectroscopy of twodimensional layered $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{PbI}_4$ perovskite. *Opt. Express* 18, 5912-5919 (2010).

- [39] Mahmoud Lebid. <<Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 >>, Mémoire de fin d'étude, Université MOHAMED KHEIDER-BISKRA (2012).
- [40] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature* 517, 476–480 (2015). Medline doi:10.1038/nature14133.
- [41] M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.-P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K.-H. Dahmen, F. De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, A molecularly engineered holetransporting material for efficient perovskite solar cells. *Nat. Energy* 1, 15017 (2016). doi:10.1038/nenergy.2015.17.
- [42] X. Li, D. Bi, C. Yi, J. D. Décoppet, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. *Science* 353, 58–62 (2016). Medline doi:10.1126/science.aaf8060.
- [43] H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.-H. Kim, J. Y. Kim, Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. *Nano Energy* 7, 80–85 (2014). doi:10.1016/j.nanoen.2014.04.017.
- [44] J. W. Lee, D.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-W. Seo, S. M. Cho, N.-G. Park, Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell. *Adv. Energy Mater.* 5, 1501310 (2015). doi:10.1002/aenm.201501310.
- [45] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, U. Röthlisberger, M. Grätzel, Entropic stabilization of mixed A-cation ABX_3 metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 9, 656–662 (2016). doi:10.1039/C5EE03255E.
- [46] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, K. Zhu, Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys. *Chem. Mater.* 28, 284–292 (2016). doi:10.1021/acs.chemmater.5b04107
- [47] M. Saliba, T. Matsui, J. Y. Seo, K. Domanski, J. P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* 9, 1989–1997 (2016). Medline doi:10.1039/C5EE03874J.
- [48] H. L. Wells, Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Z. Anorg. Chem.* 3, 195–210 (1893). doi:10.1002/zaac.18930030124.

- [49] D. Weber, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-system with cubic perovskite structure. *Z. Naturforsch. B* 33, 1443 (1978). doi:10.1515/znb-1978-1214.
- [50] D. B. Mitzi, K. Liang, Synthesis, resistivity, and thermal properties of the cubic perovskite $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{SnI}_3$ and related systems. *J. Solid State Chem.* 134, 376–381 (1997). doi:10.1006/jssc.1997.7593.
- [51] G. Kieslich, S. J. Sun, A. K. Cheetham, Solid-state principles applied to organo-inorganic perovskites: New tricks for an old dog. *Chem. Sci.* 5, 4712–4715 (2014). doi:10.1039/C4SC02211D.
- [52] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nat. Photonics* 8, 489–494 (2014). doi:10.1038/nphoton.2014.82.
- [53] R. D. Shannon, Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* 32, 751–767 (1976). doi:10.1107/S0567739476001551.
- [54] D. M. Trots, S. V. Myagkota, High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates. *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2520–2526 (2008). doi:10.1016/j.jpcs.2008.05.007.
- [55] See supplementary materials on Science Online.
- [56] M. A. Green, Radiative efficiency of state-of-the-art photovoltaic cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20, 472–476 (2012). doi:10.1002/pip.1147.
- [57] H. Cho, S. H. Jeong, M. H. Park, Y. H. Kim, C. Wolf, C. L. Lee, J. H. Heo, A. Sadhanala, N. Myoung, S. Yoo, S. H. Im, R. H. Friend, T. W. Lee, Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science* 350, 1222–1225 (2015). Medline doi:10.1126/science.aad1818
- [58] L. Gil-Escrig, G. Longo, A. Pertegás, C. Roldán-Carmona, A. Soriano, M. Sessolo, H. J. Bolink, Efficient photovoltaic and electroluminescent perovskite devices. *Chem. Commun.* 51, 569–571 (2015). Medline doi:10.1039/C4CC07518H
- [59] G. Li, F. W. Rivarola, N. J. Davis, S. Bai, T. C. Jellicoe, F. de la Peña, S. Hou, C. Ducati, F. Gao, R. H. Friend, N. C. Greenham, Z. K. Tan, Highly efficient perovskite nanocrystal light-emitting diodes enabled by a universal crosslinking method. *Adv. Mater.* 28, 3528–3534 (2016). Medline doi:10.1002/adma.201600064
- [60] J. P. Correa-Baena, M. Anaya, G. Lozano, W. Tress, K. Domanski, M. Saliba, T. Matsui, T. J. Jacobsson, M. E. Calvo, A. Abate, M. Grätzel, H. Míguez, A. Hagfeldt,

Unbroken perovskite: Interplay of morphology, electro-optical properties, and ionic movement. *Adv. Mater.* 28, 5031–5037 (2016). Medline doi:10.1002/adma.201600624

[61] F. Giordano, A. Abate, J. P. Correa Baena, M. Saliba, T. Matsui, S. H. Im, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Graetzel, Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat. Commun.* 7, 10379 (2016). Medline doi:10.1038/ncomms10379

[62] J.-Y. Seo et al., Ionic liquid control crystal growth to enhance planar perovskite solar cells efficiency. *Adv. Energy Mater.* 10.1002/aenm.201600767 (2016). doi:10.1002/aenm.201600767

[63] K. Domanski, J. P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Not all that glitters is gold: Metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells. *ACS Nano* 10, 6306–6314 (2016). Medline doi:10.1021/acsnano.6b02613

[64] K. A. Bush, C. D. Bailie, Y. Chen, A. R. Bowring, W. Wang, W. Ma, T. Leijtens, F. Moghadam, M. D. McGehee, Thermal and environmental stability of semitransparent perovskite solar cells for tandems enabled by a solution-processed nanoparticle buffer layer and sputtered ITO electrode. *Adv. Mater.* 28, 3937–3943 (2016). Medline doi:10.1002/adma.201505279

[65] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science* 345, 295–298 (2014). Medline doi:10.1126/science.1254763 32

[66] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H.-Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat. Photonics* 7, 487 (2013). doi:10.1038/nphoton.2013.80

[67] Y. G. Rong, L. F. Liu, A. Y. Mei, X. Li, H. W. Han, Beyond efficiency: The challenge of stability in mesoscopic perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.* 5, 1501066 (2015). doi:10.1002/aenm.201501066

[68] N. Pellet, J. Teuscher, J. Maier, M. Grätzel, Transforming hybrid organic inorganic perovskites by rapid halide exchange. *Chem. Mater.* 27, 2181–2188 (2015). doi:10.1021/acs.chemmater.5b0028135

Résumé : Les cellules solaires pérovskites hybrides ont marqué le monde du photovoltaïque avec une augmentation spectaculaire des rendements durant ces quatre dernières années. Avec des rendements dépassant 20% à l'heure actuelle, ce type de cellules suscite une attention particulière dans le monde scientifique. La substitution partielle de MA par FA a amélioré de manière significative les performances des cellules solaires et probablement plus importante alors améliore la stabilité des matériaux pérovskites. Néanmoins même pour ces composés à double cation, les impuretés restent les causes d'une instabilité à long terme. De telles impuretés pourraient être considérablement supprimées par l'incorporation de césium comme troisième cation dans le matériau pérovskite, ce qui donnerait des matériaux pérovskites à triples cations. Récemment, nous avons étendu ce travail en incorporant un quatrième cation dans la structure pérovskite : Rb^+ . Ce mémoire est centré sur l'incorporation du cation Rb^+ dans les cellules solaires à base de pérovskite. Cela a abouti à une nouvelle famille de matériaux de pérovskite de la formule $RbFA$, $RbMAFA$ et $RbCsMAFA$. Une composition dans laquelle environ 5% de Rb était inclus, présentait une tension de circuit ouvert élevée (V_{oc}) de 1,24V (à un intervalle de bande de 1,63 eV) pour les meilleures cellules solaires, des rendements stabilisés élevés allant jusqu'à 21,6% et des propriétés de stabilité sans précédentes à $85^{\circ}C$ sous illumination continue et une charge pendant 500h (dépassant même les normes de vieillissement industriel). Dans cette étude nous avons la technique de dépôt la plus répandue : dépôt par enduction centrifuge, plus communément appelée « spin-coating ». C'est une technique simple à mettre en œuvre et peu coûteuse.

M. Meissa Seck

MEMOIRE DE MASTER

Thème :

**ETUDE DE L'INCORPORATION DE CATIONS RUBIDIUM DANS DES
CELLULES SOLAIRES À PÉROVSKIT**

Mémoire soutenu le 27/11/2020 devant le jury composé de :

M. Omar	Sakho	(FST/UCAD)	Président	Maitre de conférence
M. Moustapha	Dieng	(FST/UCAD)	Encadreur	Professeur Titulaire
M. Mor	Ndiaye	(FST/UCAD)	Examineur	Professeur assimilée
M. Ibrahima	Wade	(FST/UCAD)	Examineur	Docteur

Résumé : Les cellules solaires pérovskites hybrides ont marqué le monde du photovoltaïque avec une augmentation spectaculaire des rendements durant ces quatre dernières années. Avec des rendements dépassant 20% à l'heure actuelle, ce type de cellules suscite une attention particulière dans le monde scientifique. La substitution partielle de MA par FA a amélioré de manière significative les performances des cellules solaires et probablement plus importante alors améliore la stabilité des matériaux pérovskites. Néanmoins même pour ces composés à double cation, les impuretés restent les causes d'une instabilité à long terme. De telles impuretés pourraient être considérablement supprimées par l'incorporation de césium comme troisième cation dans le matériau pérovskite, ce qui donnerait des matériaux pérovskites à triples cations. Récemment, nous avons étendu ce travail en incorporant un quatrième cation dans la structure pérovskite : Rb^+ . Ce mémoire est centré sur l'incorporation du cation Rb^+ dans les cellules solaires à base de pérovskite. Cela a abouti à une nouvelle famille de matériaux de pérovskite de la formule $RbFA$, $RbMAFA$ et $RbCsMAFA$. Une composition dans laquelle environ 5% de Rb était inclus, présentait une tension de circuit ouvert élevée (V_{oc}) de 1,24V (à un intervalle de bande de 1,63 eV) pour les meilleures cellules solaires, des rendements stabilisés élevés allant jusqu'à 21,6% et des propriétés de stabilité sans précédentes à 85°C sous illumination continue et une charge pendant 500h (dépassant même les normes de vieillissement industriel). Dans cette étude nous avons la technique de dépôt la plus répandue : dépôt par enduction centrifuge, plus communément appelée « spin-coating ». C'est une technique simple à mettre en œuvre et peu coûteuse.