

Introduction générale

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. Cependant, outre les problèmes liés à la couche de pérovskite (instabilité, toxicité...), un autre frein à leur industrialisation est le coût de fabrication élevé lié à l'utilisation du TiO_2 en tant que couche collectrice d'électrons dans une architecture plane de type n-i-p. Dans l'architecture de la cellule pérovskite, la couche compacte d'oxyde joue un rôle important puisqu'elle conditionne les performances du dispositif au travers de la séparation des charges avec la collecte des électrons et le blocage des trous ; et le transport des charges puisqu'elle doit à la fois collecter les électrons, mais aussi bloquer les trous à l'interface avec la pérovskite. Afin de diminuer les coûts de production, les études ont été menées dans le but de substituer le TiO_2 dont le procédé d'élaboration requiert une étape de recuit à haute température ($> 400\text{ °C}$). En plus des coûts élevés de production que cela implique, son utilisation exclut également son application aux substrats sensibles en température tels que les substrats plastiques qui sont des matériaux indispensables pour fabriquer des cellules solaires flexibles et plus légères.

La thèse de doctorat présentée ici s'inscrit dans les moyens mis en œuvre pour développer efficacement les cellules photovoltaïques à base de pérovskite hybride avec le ZnO comme contact de type n. Ces cellules photovoltaïques de troisième génération seront largement présentées au cours de la thèse. Les travaux effectués se focalisent sur la réalisation de couches d'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique et électrochimique en vue de remplacer l'oxyde de titane.

Le remplacement du TiO_2 par le ZnO peut s'avérer prometteuse en raison de ses propriétés électriques et optiques comparables et même supérieures. L'intérêt du choix de ce matériau en tant que couche collectrice d'électrons réside dans sa simplicité de mise en œuvre. Contrairement au TiO_2 , le ZnO peut être déposé à basse température, celle-ci ne dépassant pas 80 °C . Parmi les nombreuses techniques disponibles, la voie électrochimique permet de déposer le ZnO sous différentes morphologies ce qui est plus compliqué dans le cas du TiO_2 étant donné sa plus forte stabilité. Comparée aux autres techniques de dépôt en solution (bain chimique, procédé hydrothermique,...) la voie électrochimique permet également un meilleur contrôle des propriétés et de la morphologie. Nous avons donc étudié le remplacement du TiO_2 par le ZnO dans deux types d'architectures : plane et nanostructurée.

La thèse s'articule autour de cinq 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.

Dans le chapitre II, nous décrivons chaque étape de l'élaboration d'une cellule solaire à base de pérovskite en détaillant les conditions expérimentales dans lesquelles ont été effectués la synthèse et les dépôts des différentes couches de la cellule : le ZnO (électrochimie), la pérovskite (spin-coating), le transporteur de trous (spin-coating) et le contact métallique (évaporation).

Le troisième chapitre présente l'étude matériau de couches planes et nanoporeuses d'oxydes de zinc. Dans une première partie nous présenterons les propriétés de couches compactes de ZnO intrinsèque (i-ZnO) et de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al) et au chlore synthétisées respectivement par pulvérisation cathodique et par voie électrochimique. Dans la seconde partie nous aborderons l'étude du dépôt de ZnO nanoporeux par voie électrochimique via l'introduction d'un agent structurant.

Le quatrième chapitre présente l'étude matériau de couches de pérovskites déposées sur des couches d'oxyde de zinc plane et nanoporeuse. Nous étudierons les propriétés de film de pérovskite hybride iodée ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) déposé via deux méthodes de dépôt en solution : en une étape et deux étapes. Différents paramètres de dépôt dont les températures et durées de recuit, la vitesse de spin-coating et le temps de trempage seront étudiés afin d'optimiser les propriétés morphologique, structurale et optique du film de pérovskite. Nous présenterons ensuite l'étude sur l'imprégnation de ZnO nanoporeux par la pérovskite.

Enfin, ce travail se conclut avec un chapitre dédié à l'élaboration et à la caractérisation de cellules photovoltaïques. Les couches planes de ZnO étudiées dans le chapitre II seront utilisées comme couche collectrice d'électrons dans des cellules solaires à base de pérovskite hybride. Une première partie est consacrée au développement de cellules solaires pérovskite dans une architecture plane à travers l'optimisation des couches de ZnO et de pérovskite. L'intégration de couches de ZnO nanoporeuse dans la structure de la cellule et son influence sur les performances des cellules sera présentée dans la seconde partie de ce chapitre.

Table des matières

Remerciements	4
Introduction générale.....	7
Table des matières	9
Chapitre I. État de l'art	13
1. Contexte général.....	14
1.1. Situation énergétique mondiale.....	14
1.2. L'énergie photovoltaïque	15
1.2.1. Contexte	15
1.2.2. Principe et limites de la conversion photovoltaïque	17
1.2.3. Les différentes filières.....	19
2. Les cellules solaires à base de pérovskite	23
2.1. Le matériau pérovskite.....	23
2.1.1. Propriétés de la pérovskite	23
2.1.2. Les différentes techniques de dépôt de la pérovskite hybride	30
2.2. Évolution de la structure des cellules solaires pérovskites	33
3. L'électrode transparente à base d'oxyde de zinc	35
3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc	35
3.1.1. Propriétés structurales	35
3.1.2. Propriétés optiques.....	36
3.1.3. Propriétés électriques.....	37
3.2. Principales méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc	38
3.2.1. Pulvérisation cathodique	38
3.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur.....	39
3.2.3. Synthèse électrochimique	39
4. Le transporteur de trous (HTM) et le contact métallique.....	42
4.1. Le transporteur de trous	42
4.1.1. Choix du HTM	42
4.1.2. Propriétés du spiro-OMETAD.....	45
4.2. Le contact métallique	47
5. Conclusion.....	48
Chapitre II. Matériaux et techniques de dépôt.....	49
1. Dépôt de ZnO par voie électrochimique	50
1.1. Préparation du substrat.....	50

1.2.	Conditions expérimentales	51
1.2.1.	<i>Montage expérimental</i>	51
1.2.2.	<i>Composition du milieu réactionnel</i>	53
1.2.3.	<i>Post-traitement</i>	54
1.3.	Mécanisme réactionnel	55
1.3.1.	<i>Sans agent structurant</i>	55
1.3.2.	<i>Avec agent structurant</i>	58
2.	Synthèse et dépôt de la pérovskite	60
2.1.	Préparation des substrats	60
2.2.	Dépôt de la pérovskite en solution.....	61
2.2.1.	<i>Dépôt en une étape</i>	61
2.2.2.	<i>Dépôt en deux étapes</i>	63
3.	Préparation du spiro-OMETAD	65
3.1.	Méthode de dépôt.....	65
3.2.	Impact du Li-TFSI sur le spiro-OMETAD	65
4.	Dépôt du contact métallique.....	68
Chapitre III. Étude morphologique et structurale de la couche de ZnO.....		71
1.	ZnO comme couche bloqueuse de trous : comparaison entre la pulvérisation cathodique et l'électrodépôt.....	72
1.1.	Introduction.....	72
1.2.	Propriétés des films de ZnO.....	73
1.2.1.	<i>Morphologie</i>	73
1.2.2.	<i>Propriétés structurales</i>	75
1.2.3.	<i>Propriétés optiques</i>	77
2.	Structuration du ZnO.....	80
2.1.	Introduction.....	80
2.2.	Propriétés des films de ZnO structuré.....	81
2.2.1.	<i>Structuration en présence d'éosine</i>	81
2.2.2.	<i>Structuration en présence de rhodamine</i>	86
3.	Conclusion.....	90
Chapitre IV. Étude morphologique et structurale de la couche de pérovskite CH₃NH₃PbI₃.....		91
1.	Optimisation du dépôt de la pérovskite en architecture plane	92
1.1.	Dépôt de la pérovskite en une étape	92
1.1.1.	<i>Caractéristiques de la pérovskite déposée en une étape</i>	92
1.1.2.	<i>Influence de la température de recuit</i>	97

1.1.3.	<i>Influence de la durée de recuit</i>	100
1.1.4.	<i>Conclusion</i>	102
1.2.	Dépôt de la pérovskite en deux étapes	103
1.2.1.	<i>Caractéristiques de la pérovskite déposée en deux étapes</i>	103
1.2.2.	<i>Optimisation de l'épaisseur via la vitesse de spin-coating</i>	106
1.2.3.	<i>Optimisation de la durée de trempage</i>	113
1.2.4.	<i>Conclusion</i>	116
2.	Imprégnation d'une couche de ZnO nanoporeuse par la phase de pérovskite hybride	116
2.1.	Aspect morphologique des dépôts	117
2.2.	Influence sur la transmission optique	119
3.	Conclusion.....	120
Chapitre V. Élaboration et caractérisation de cellules solaires à base de pérovskite hybride		123
1.	Architecture plane	124
1.1.	Optimisation de l'épaisseur de la couche de ZnO compacte	124
1.2.	Optimisation des paramètres de dépôts de la couche de pérovskite	126
1.2.1.	<i>Influence de la vitesse de spin-coating durant le dépôt de PbI_2</i>	126
1.2.2.	<i>Influence de la durée de trempage dans la solution de MAI</i>	128
1.3.	Encapsulation et stabilité des cellules.....	131
1.3.1.	<i>Méthode d'encapsulation</i>	131
1.3.2.	<i>Stabilité des cellules</i>	132
2.	Architecture nanostructurée	134
Conclusion générale		137
Perspectives		138
Références		139
Annexe		154
	fiche JCPDS du ZnO	154

Chapitre I. État de l'art

Rapport-Gratuit.com

1. Contexte général

1.1. Situation énergétique mondiale

À l'échelle mondiale, la demande énergétique est en forte augmentation sous l'effet de la croissance démographique et de la croissance économique. À titre d'exemple, la production mondiale d'énergie primaire (en millions de tonnes équivalent pétrole [Mtep]) est passée de 6213 en 1973 à 13 594 en 2013. (Figure I- 1). Les énergies fossiles, au premier rang desquelles le pétrole, assurent aujourd'hui plus de 80 % de l'offre. Cette situation marque la dépendance mondiale aux énergies carbonées et pose la question de sa soutenabilité, tant sur le plan environnemental que sur celui de l'approvisionnement en matières premières. Les réserves mondiales d'énergies fossiles sont de moins en moins abondantes et les conditions de leur accès sont de plus en plus difficiles : les investissements en infrastructures nécessaires pour l'utilisation des ressources sont massifs et le contexte géopolitique est par nature incertain. De plus, la contrainte climatique devrait par ailleurs apparaître plus tôt que la contrainte géologique.

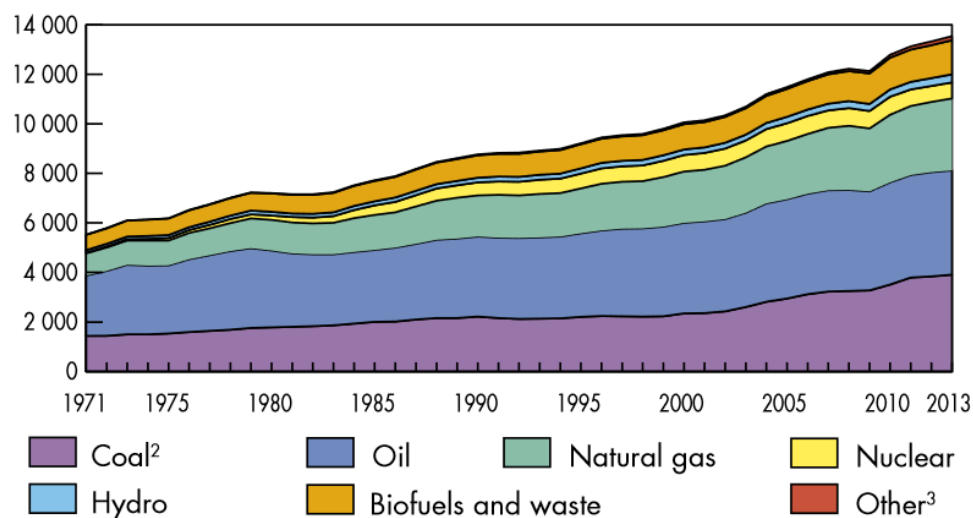


Figure I- 1 : Évolution de la production d'énergie primaire mondiale et répartition par source d'énergie (Mtep) entre 1971 et 2013 [1].

Ces problèmes sont réduits dans le cas des énergies renouvelables : la ressource est en perpétuel renouvellement, mieux répartie sur le globe et ces énergies génèrent beaucoup moins de gaz à effet de serre. Cependant, elles sont encore très minoritaires dans la production d'énergie (13.8 % de la production d'énergie primaire en 2013) [1], à cause d'une densité de production d'énergie faible, des coûts élevés et des rendements encore trop bas.

Résoudre ces difficultés permettrait donc d'augmenter leur part dans le bouquet énergétique et ainsi d'atténuer les inconvénients que l'utilisation massive d'énergies fossiles nous fait subir. La recherche de nouvelles énergies afin de remplacer les ressources minérales et de maintenir un environnement sain est un point clé pour la société humaine, identifié comme prioritaire par la plupart des grandes instances de recherches nationales (Agence National de la Recherche) et internationales (Commission Européenne). L'énergie solaire, au côté de l'éolien, la biomasse, l'énergie marémotrice et la géothermie, a émergé en tant que source d'énergie renouvelable pour notre planète, et la conversion photovoltaïque en particulier apparaît comme un candidat de choix [2].

1.2. L'énergie photovoltaïque

1.2.1. *Contexte*

L'énergie solaire est la source d'énergie la plus abondante sur terre (885 000 000 TWh/an) et la moins polluante. La quantité de rayonnement solaire atteignant la surface de la Terre en une heure correspond à la consommation énergétique mondiale annuelle. Elle offre une solution permanente aux problèmes liés au réchauffement climatique et aux gaz à effet de serre provoqués par les énergies fossiles.

Actuellement, la conversion de l'énergie solaire peut se faire à travers les cellules photovoltaïques (PV), des cellules PV sous concentration et les technologies solaires-thermales. L'effet photovoltaïque, qui désigne la capacité d'un matériau à convertir l'énergie contenue dans le rayonnement solaire en électricité, a été découvert en 1839 par le physicien Alexandre Edmond Becquerel. Il observa qu'une différence de potentiel apparaissait entre deux électrodes plongées dans un électrolyte liquide lorsque le dispositif était éclairé. Le premier dispositif photovoltaïque a vu le jour en 1883 avec l'apparition de la première cellule solaire à base de sélénium, développée par Adam et Day. Il a fallu attendre 1954 pour que D. M. Chapin, C.S. Fuller et G. L. annoncent la mise au point de la première cellule au silicium dont le rendement a atteint 5 %, marquant ainsi véritablement la naissance de l'électricité photovoltaïque. Les premières applications ont lieu dès 1958 avec l'équipement de satellites spatiaux avec la mise au point d'une cellule avec un rendement de 9 %. Mais il faut attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industries investissent dans la technologie photovoltaïque afin d'accentuer les efforts de réduction des coûts de production pour permettre les applications terrestres.

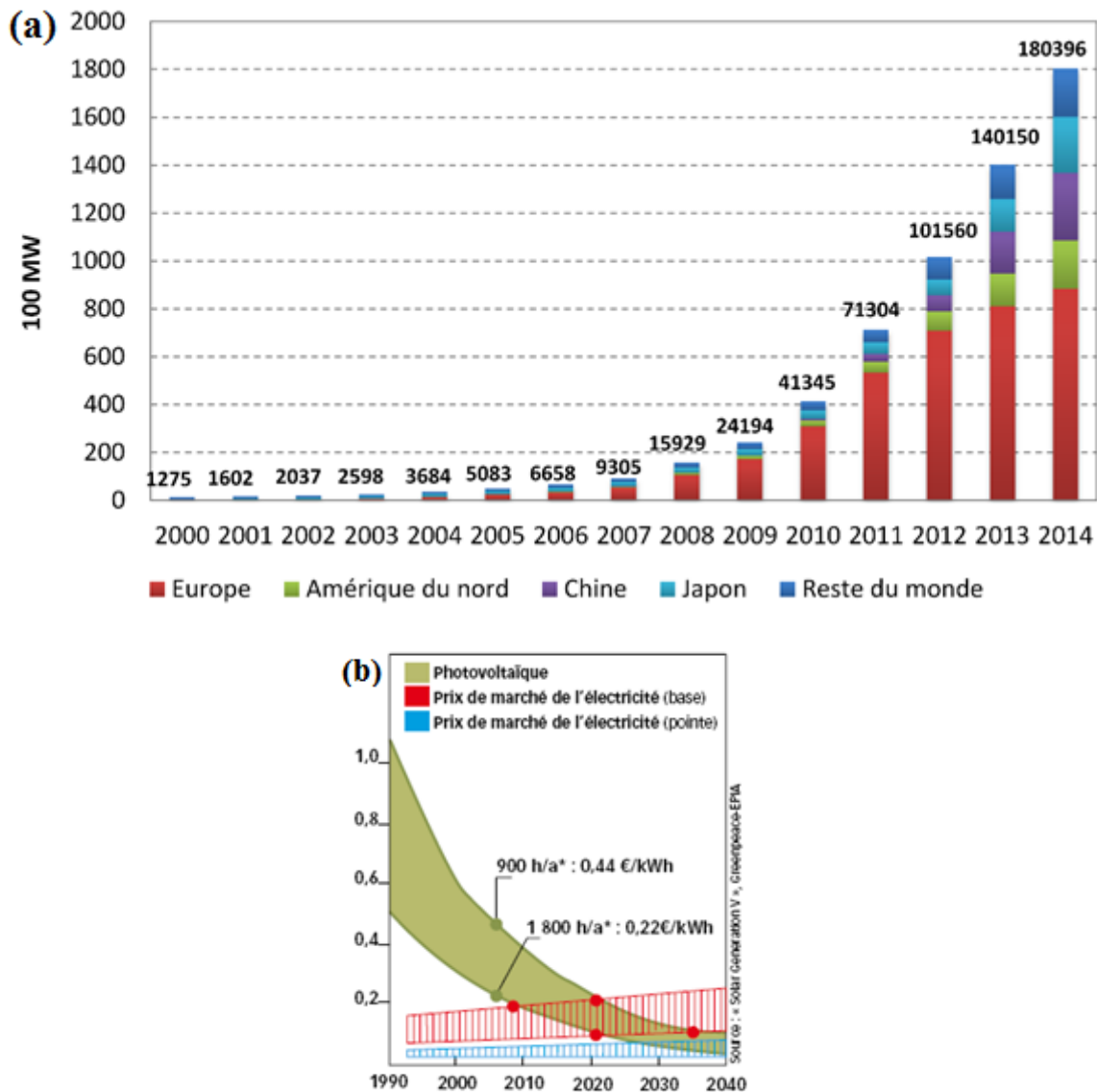


Figure I- 2 : (a) Puissance cumulée photovoltaïque dans le monde [5] et (b) Évolution du prix de revient du photovoltaïque et de l'électricité en Europe en euros par kilowattheure [4].

De nos jours, l'énergie solaire fournit seulement une petite fraction de l'énergie électrique totale générée, mais l'utilisation des cellules photovoltaïques s'étend très rapidement (taux de croissance moyen : +30-40 %, rapport EPIA), grâce notamment à la diminution rapide du coût de ce type de technologies (Figure I- 2.b) [2, 5]. Entre 2000 et 2010, la plupart des installations sont réalisées au Japon et en Europe, particulièrement en Allemagne. La capacité installée dans ce pays connaît une forte progression notamment entre 2010 et 2012, années durant lesquelles entre 7,4 et 7,6 GW ont été installés (annuellement). Cependant, après des années de « bonne santé », le marché photovoltaïque européen connaît un ralentissement important à cause de la crise économique et de la diminution des aides vers la fin des années 2000. Parallèlement à cela, l'Asie (la Chine en particulier) devient le

principal producteur de modules photovoltaïques, en diminue drastiquement les prix et commence à développer massivement ses installations photovoltaïques. Les producteurs européens souffrent alors et ralentissent significativement leur production. Par ailleurs, l'année 2012 sera marquée par la baisse des installations PV en Europe, ce qui n'était pas arrivé depuis des années. Le marché du photovoltaïque a donc connu de fortes évolutions au cours de ces dernières années. En constant progrès malgré les politiques menées et les situations économiques, le photovoltaïque reste néanmoins la ressource énergétique d'origine renouvelable la moins exploitée. Excepté pour l'Allemagne dont les capacités installées tendent à se stabiliser, les autres marchés européens voient leur capacité installée fluctuer de manière conséquente. Pour que ces technologies soient utilisées sur un marché plus large, le prix par watt doit être revu à la baisse et être inférieur ou égal au prix de l'électricité générée par les fossiles. Cela nécessite une augmentation en termes de performance et une baisse des coûts. Les coûts de production du kWh photovoltaïque varient aujourd'hui en Europe entre 15 et 30 centimes, selon les zones d'ensoleillement (*Figure I- 2.b*). Entre la concurrence que se livrent les industriels du secteur et les progrès technologiques stimulés par une demande croissante, le prix des modules photovoltaïques a été divisé par trois au cours des vingt dernières années. Cette évolution se poursuit aujourd'hui dans un contexte où les prix de l'énergie, et donc de l'électricité, sont orientés à la hausse.

1.2.2. Principe et limites de la conversion photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques classiques utilisent une jonction p-n formée par la mise en contact de deux semi-conducteurs pour convertir les rayons du soleil en énergie électrique. Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par leur largeur de bande interdite qui est l'écart entre sa bande de valence et sa bande de conduction. La physique du fonctionnement des cellules solaires a été abondamment documentée par Jenny Nelson [6]. Sous illumination, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de bande interdite. L'énergie du photon est absorbée par un électron de la bande de valence, qui est transféré dans la bande de conduction. Son absence dans la bande de valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. L'absorption du photon génère ainsi une paire électron-trou. La juxtaposition des zones p et n forme un champ électrique, qui repousse les électrons vers la zone de type n et les trous vers la zone de type p. Le semi-conducteur qui absorbe les photons de la partie visible du spectre solaire est appelé absorbeur. Pour la

réalisation des cellules solaires, les absorbeurs les plus utilisés ont une bande interdite comprise entre 1.1 et 1.8 eV avec un optimum à 1.5 eV.

La *Figure I- 3* présente la proportion de puissance lumineuse concernée par les différents phénomènes physiques limitant le pourcentage de puissance lumineuse en fonction du gap de l'absorbeur de la cellule.

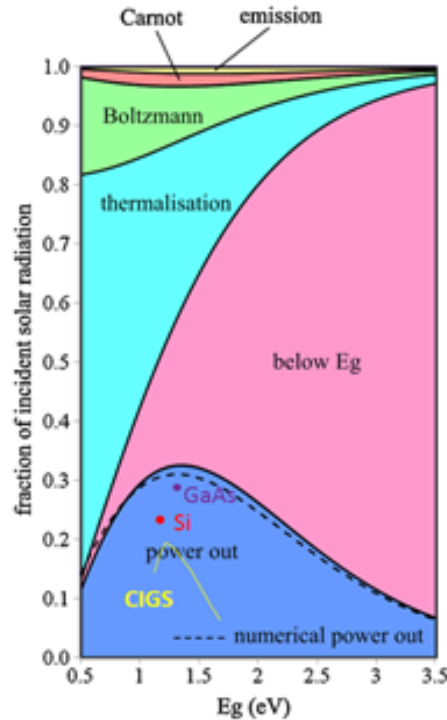


Figure I- 3 : Phénomènes physiques influençant la puissance lumineuse incidente en fonction du gap [7].

L'un des premiers facteurs limitant le rendement théorique de conversion est la largeur de bande interdite ou gap (E_g) des semi-conducteurs constituant la cellule. Pour les cellules à base de silicium ($E_g = 1,12$ eV), le rayonnement solaire utilisé lors de la conversion électrique se situe aux longueurs d'ondes inférieures à $1,1 \mu\text{m}$. Plus généralement, en 1961, Shockley et Queisser ont défini le rendement maximum de conversion (indiqué par la courbe noire qui délimite la zone bleue) d'une cellule solaire fabriquée à partir d'une simple jonction p-n [8]. Plus précisément, la zone bleue correspond à l'énergie qui peut être extraite comme puissance électrique utile. Ensuite, les pertes les plus importantes se font par thermalisation (zone bleu clair) et par non-absorption (rose). Les pertes par thermalisation se produisent quand les porteurs chauds photo-générés subissent des phénomènes de relaxation en bordure de bande (création de phonons en bordure de bande). Les secondes sont dues à une non-absorption des photons dont l'énergie est inférieure au gap du matériau. Les autres pertes correspondent à la

réémission des photons ou la perte des porteurs de charge. Lorsque le gap augmente, les pertes par thermalisation diminuent et celles par non-absorption augmentent. En effet, le nombre de photons absorbés diminue alors que l'énergie à laquelle ils peuvent être extraits augmente. La collecte des porteurs photo-générés est meilleure, menant à une augmentation de la tension en circuit-ouvert, tandis que le courant de court-circuit est lui plus faible. En revanche, lorsque celui-ci diminue, c'est le phénomène inverse qui se produit.

1.2.3. Les différentes filières

Classifiées en fonction de la nature des matériaux absorbants, les cellules PV sont réalisées à partir de nombreux matériaux semi-conducteurs qui peuvent être inorganiques, organiques ou hybrides. Il existe à ce jour trois principales filières qui se partagent le marché de manière inégale.

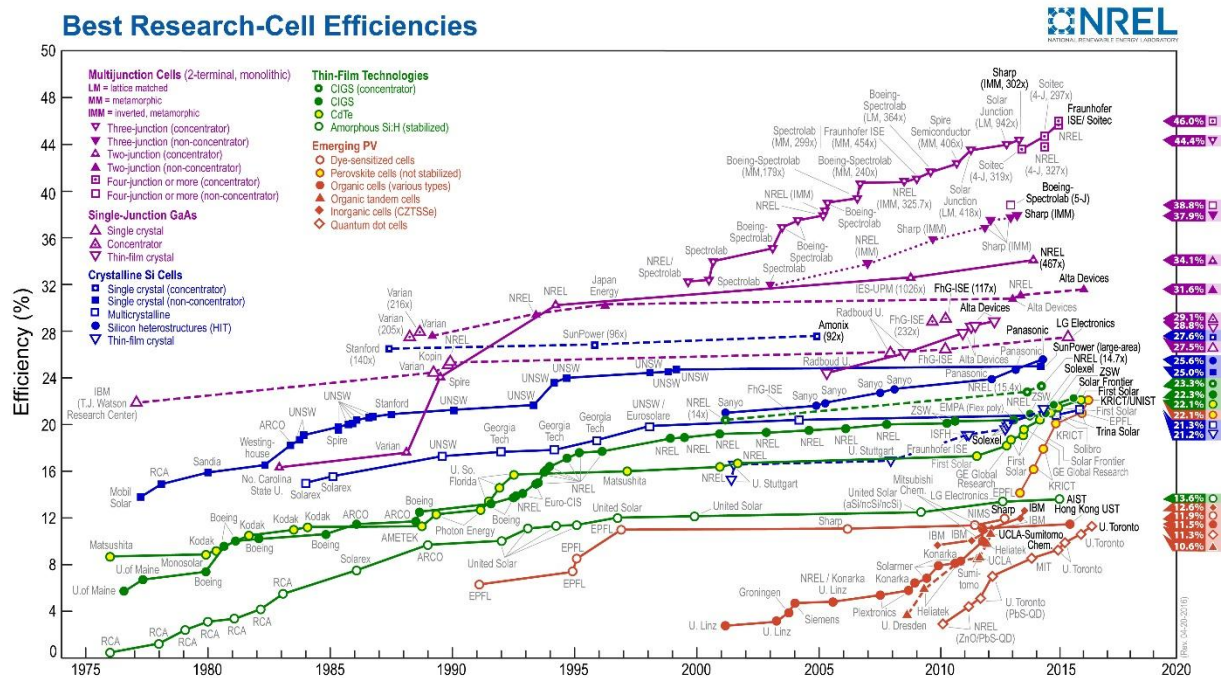


Figure I- 4 : Rendements de conversion des meilleures cellules solaires de recherche dans le monde depuis 1976 pour diverses technologies photovoltaïques. Rendements publiés par le Laboratoire National de l'Énergie Renouvelable (NREL).

1.2.3.1. La filière silicium

La première génération de cellules solaires qui comprend la technologie silicium, domine le marché du PV en raison de leurs rendements élevés [5, 9] et a connu une avancée énorme en terme de coût de production et de performances [3, 10, 11].

Il existe deux types de technologies au silicium :

- Le **silicium monocristallin** : La technologie monocristalline est coûteuse, car elle nécessite des lingots de silicium. Son rendement est le plus élevé (26,3 % en laboratoire [12]) ce qui a l'avantage d'augmenter la puissance pour une taille de module identique.
- Le **silicium polycristallin** : Il offre un rendement intéressant (21,3 % en laboratoire [12]) pour des coûts moins élevés que le silicium monocristallin.

Cette technologie offre une combinaison de propriétés, telles qu'une passivation de surface facile et une stabilité à haute température qui font d'elle l'option favorable pour les applications PV. Ce type de cellules représente 90 % de la part du marché du fait de la fiabilité et la durabilité des modules, et de leurs rendements intéressants, actuellement les plus élevés parmi les différentes technologies présentes sur le marché (24.4 % et 19.9 % pour le silicium monocristallin et polycristallin respectivement). Néanmoins, les coûts de fabrication restent actuellement élevés, du fait de la quantité importante de silicium nécessaire (plaquettes épaisses, pertes lors de la découpe...) et du coût de production et de purification élevé du silicium. Des technologies promettant des coûts plus bas, une facilité de fabrication, une meilleure conversion de l'énergie peuvent être des alternatives intéressantes au silicium.

1.2.3.2. La filière couches minces

La technologie couches minces correspond à la deuxième génération de cellules solaires [2, 13], dont les trois principales filières sont :

- Le **silicium amorphe** : Il offre un rendement assez faible comparé aux technologies à base de silicium cristallin avec des rendements record qui s'établissent à environ 10 % [12]. Mais sa fabrication nécessite beaucoup moins de matière première et marque le début de la génération des couches minces. Contrairement aux cellules à base de silicium cristallin, les dépôts se font en phase gazeuse, à partir de silane.
- Le **tellurure de cadmium (CdTe)** : Il présente l'avantage d'avoir une très grande stabilité dans le temps et un coût modéré, pour un rendement de l'ordre de 22.1 % [14]. Bien que la toxicité du cadmium puisse être un frein à sa production, elle est actuellement la filière couches minces majoritaire sur le plan de la production de modules.
- Le **diséléniure de cuivre indium gallium (CIGS)** : C'est la technologie en couche mince la plus performante avec un rendement record égal à 22.6 % en laboratoire [14]. Cette technologie est en pleine phase d'industrialisation, et le coût des modules devrait continuer à baisser.

Une cellule en couches minces est composée d'un empilement de plusieurs couches semi-conductrices déposées sur un substrat (verre, plastique, acier...). Les matériaux absorbeurs utilisés pour la fabrication de ces cellules ont un coefficient d'absorption de la lumière environ 10 à 10 000 fois supérieur à celui du silicium cristallin, dû à leur gap direct. Par conséquent, une cellule en couches minces idéale nécessite une épaisseur d'environ 2 μm pour absorber la lumière, alors qu'une cellule en silicium en nécessite 200 μm . La fabrication de cellules de ce type demande une quantité de matière moindre ce qui permet en théorie une baisse des coûts de production. Cependant, les techniques de dépôt couramment utilisées pouvant nécessiter un vide poussé, les rendements obtenus étant plus faibles que les technologies à base de silicium cristallin, et les effets d'échelle ne leur ayant pas encore profité, leurs coûts de production ne se démarquent pas de manière significative de ceux des cellules en silicium cristallin.

1.2.3.3. La filière de troisième génération

Les technologies PV de troisième génération sont développées dans le but de poursuivre les hautes performances de conversion, voire dépasser la limite de Schokley-Queisser, ou le développement d'architectures innovantes à des prix bas. Elles incluent les cellules sous concentration, les multijonctions, les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les cellules solaires à colorants (DSSCs) et les cellules solaires pérovskite (PSCs). La filière des cellules solaires organiques, mettant en jeu des procédés chimiques, a démarré avec la mise au point des DSSCs au début des années 1990 dont le concept est calqué sur celui de la photosynthèse. Les DSSCs sont des cellules solaires hybrides qui utilisent de petites molécules (colorant) comme absorbeur. Elles sont constituées d'un empilement d'oxyde de titane mésoporeux, de pigment photosensible (colorant) et d'un électrolyte à base d'iode. Ce type de cellules est basé sur le principe de la photosynthèse : l'oxyde est recouvert d'une fine couche de colorant artificiel qui capte la lumière du soleil afin de produire et de séparer une paire électron-trou. Les électrons sont directement injectés dans l'oxyde de titane de type n tandis que le transport et l'extraction du trou sont assurés par le couple électrochimique de l'iode. Ces cellules peuvent être fabriquées avec des matériaux peu coûteux et présentent des performances proches de celles du silicium amorphe ($\eta = 11.9\%$) [14].

La technologie émergente des cellules solaires pérovskites hybrides depuis 2010 bénéficie de toutes les attentions du monde scientifique, notamment à cause de l'augmentation spectaculaire des rendements mesurés. Initialement, la structure des PSCs a été empruntée à

celle des DSSCs : les premiers travaux ont été publiés par Miyasaka et al. en 2009 qui utilisèrent la pérovskite en tant qu'absorbeur dans les DSSCs en remplacement du colorant. Cependant, l'utilisation d'électrolytes liquides qui ne sont pas stables en température et corrodent la pérovskite a abouti à des cellules de faible stabilité (dégradation en quelques minutes [10,15]) et de faible efficacité de conversion ($\eta = 3.8\%$). Comme pour les DSSCs précédemment, le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte solide fut l'une des avancées majeures. En 2012, l'utilisation du spiro-OMETAD comme matériau organique transporteur de trous a permis de stabiliser de manière considérable la pérovskite et d'atteindre des rendements conversion de 9.7% [10]. Dès lors, les nombreuses recherches sur les mécanismes de fonctionnement, les méthodes de fabrication de la couche de pérovskite ont été très fructueuses puisqu'elles se sont traduites par une augmentation du rendement allant de 9.7% à 22.1% en seulement quatre années [16].

Les matériaux pérovskite hybride possèdent les propriétés des matériaux inorganiques, telles qu'une mobilité de porteurs élevée, mais 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 [17].

Bien que les propriétés de la pérovskite soient connues depuis plus de vingt ans, il reste néanmoins que le potentiel extraordinaire des pérovskites hybrides dans les applications du PV fut découvert il y a seulement cinq ans [5]. Avec un rendement record actuel certifié à 22.1% ce nouveau type de cellules, représente une alternative aux cellules photovoltaïques en silicium que ce soit en termes de coûts ou de performances [10, 18, 19]. Cette forte avancée est principalement due à des études d'optimisation du recouvrement surfacique du film de pérovskite, de sa qualité cristalline [20-23] et de l'alignement des niveaux d'énergie avec ceux des matériaux collecteurs de charges. Différentes stratégies ont été mises au point afin d'améliorer les propriétés du film de pérovskite durant sa formation, et chaque aspect du procédé de préparation (concentration des précurseurs, choix du solvant, température de recuit...) a une influence sur la morphologie de la pérovskite. Ces aspects seront développés dans le chapitre IV dédié aux propriétés du matériau.

Les cellules tandem associant la pérovskite et le silicium présentent un fort intérêt avec un rendement record actuel de 25.2% en configuration 4 terminaux $\%$ [24]. Le couplage des capacités de production des cellules en silicium et des très bons coefficients d'absorption de la lumière de la pérovskite qui est un matériau très peu coûteux permettrait en effet de pousser

les rendements vers les 30 % en captant la lumière de manière plus efficace grâce à une diminution des pertes par thermalisation [25].

Cependant, malgré les propriétés exceptionnelles des pérovskites et les rendements élevés observés dans des dispositifs de pérovskite hybrides, les perspectives d'utilisation de ce type de cellules à long terme sont entravées par leur nature instable et leur dégradation rapide réduit drastiquement les performances de cellules en fonction du temps. En effet, plusieurs défis cruciaux dont la stabilité, la toxicité, le dépôt sur grande surface... empêchent l'utilisation de la pérovskite à l'échelle industrielle.

2. Les cellules solaires à base de pérovskite

2.1. Le matériau pérovskite

2.1.1. *Propriétés de la pérovskite*

2.1.1.1. Propriétés cristallographiques

La pérovskite tient son nom du minéralogiste russe L.A. Perovski qui a découvert le minéral inorganique CaTiO_3 (ABX_3). Dans cette structure cristalline, le cation A occupe les huit sommets d'un cube entouré par douze anions X, alors que le cation B se trouve au centre d'un octaèdre formé par six anions X $[\text{BX}_6]^{4-}$ situés aux centres des faces du cube [26]. La structure cristalline des pérovskites est illustrée sur la *Figure I- 5*. 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) [27]. Dans le cas des oxydes, X représente un atome d'oxygène O, B est un cation métallique tétravalent tels que Ti^{4+} , Si^{4+} et Sn^{4+} ,..., et A représente un cation divalent tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ,... Dans le cas des pérovskites halogénées, X est un atome d'halogène, Cl^- , Br^- ou I^- , B représente un métal ionique divalent tel que Pb^{2+} ou Sn^{2+} . L'élément A peut représenter un métal alcalin monovalent tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+ (cas d'une pérovskite halogénée inorganique) ou une petite molécule organique telles que le méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}^+ = \text{MA}$) ou le formamidinium ($\text{HC}[\text{NH}_2]_2^+ = \text{FA}$) (cas des matériaux hybrides) [28, 29]. Le remplacement de A par le cation MA pour générer les premières pérovskites hybrides tridimensionnelles a été publié par Weber et al [30]. Les pérovskites hybrides halogénées sont celles qui attirent la plus grande attention dans le

domaine du photovoltaïque depuis quelques années étant donné les hautes performances en cellules qu'elles ont permis d'atteindre.

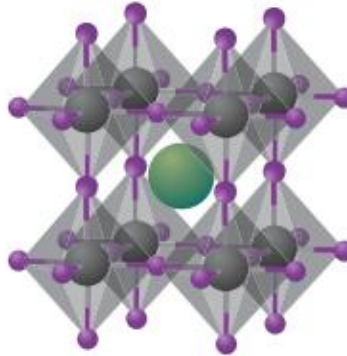


Figure I- 5 : Structure cubique de la pérovskite (A : vert, B : gris et X : violet) [5].

La stabilité et la distorsion de la structure de la pérovskite peuvent être évaluées par le facteur de tolérance noté t et le facteur octaédral noté μ . Le facteur de tolérance t est défini par le ratio des longueurs de liaisons (A-X) et (B-X). Dans un modèle de sphère idéale :

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

Avec R_A , R_B et R_X les rayons ioniques de A, B et X respectivement ;

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}$$

La structure de la pérovskite halogénée ($X = F, Cl, Br, I$) est caractérisée par :

$$0.81 < t < 1.11 \text{ et } 0.44 < \mu < 0.90$$

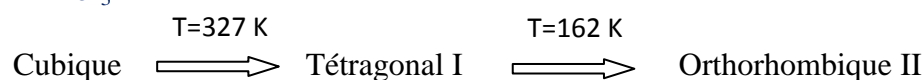
- la phase cubique est stable lorsque $t=1$,
- Il y a distorsion de l'octaèdre $[BX_6]$ lorsque t s'éloigne de 1 [31],
- une valeur de t comprise entre 0.89 et 1 est synonyme d'une structure cubique,
- pour $t < 0.89$, des structures moins symétriques telles que les structures tétraogonales ou orthorhombiques sont favorisées [31, 32].

Dans le cas des pérovskites hybrides halogénées intéressantes pour l'application photovoltaïque, l'élément A est un cation plus large typiquement le méthylammonium ($CH_3NH_3^+$) avec $R_A = 0.18$ nm [2, 33]. Le formamidinium ($NH_2CH=NH_2^+$) est un autre cation organique qui a montré de bons résultats dans les cellules solaires avec R_A compris entre 0.19

et 0.22 nm [2, 34]. L'anion X est un halogène typiquement l'iode ($R_X = 0.22$ nm), le chlore et le brome sont aussi utilisés de plus en plus ($R_X = 0.196$ et 0.181 nm). Le cation B est un cation métallique Pb ($R_B = 0.119$ nm) ou Sn ($R_B = 0.110$ nm) [2, 34]. Par contre, les pérovskites à base de Sn restent moins stables que celles avec le Pb à cause de l'oxydation de Sn en SnI_4 [2, 34]. Les valeurs de t pour les compositions $MAPbI_3$, $MASnI_3$, $MAPbCl_3$, $MAPbBr_3$, et $FAPbI_3$ sont 0.83, 0.86, 0.84, 0.85 et 0.86 respectivement. La phase cubique n'est donc pas stable dans les conditions atmosphériques pour ces différentes compositions, les structures tétraogonales et orthorhombiques sont favorisées.

Les pérovskites hybrides peuvent aussi changer de structure cristallographique en fonction de la température, due à un mouvement de rotation du cation organique. Les valeurs de températures de transitions de phases de la structure de pérovskites hybrides halogénées dépendent des différents éléments composant le matériau. Les valeurs pour les trois composés $MAPbI_3$, $MAPbCl_3$, $MAPbBr_3$ sont données ci-dessous [35] :

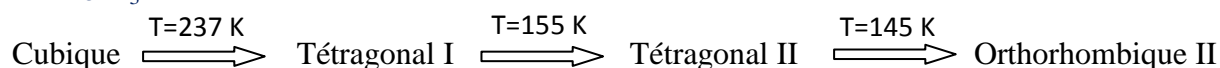
$MAPbI_3$



$MAPbCl_3$



$MAPbBr_3$



La plupart de ces matériaux ont une symétrie cubique à haute température, cela en dépit de la polarité du cation organique MA. Une symétrie cubique permet en effet d'avoir des propriétés électroniques optimums. Le cation MA est le plus utilisé pour les cellules solaires pérovskites. Cependant à température ambiante une symétrie tétraogonale est formée pour $MAPbI_3$ plutôt qu'une symétrie cubique due à la petite taille du cation MA. La pérovskite bromée possède deux transitions de phase tétraogonale, l'une correspondant à celle de la pérovskite iodée (tétraogonal I) et l'autre à celle de la pérovskite chlorée (tétraogonal II).

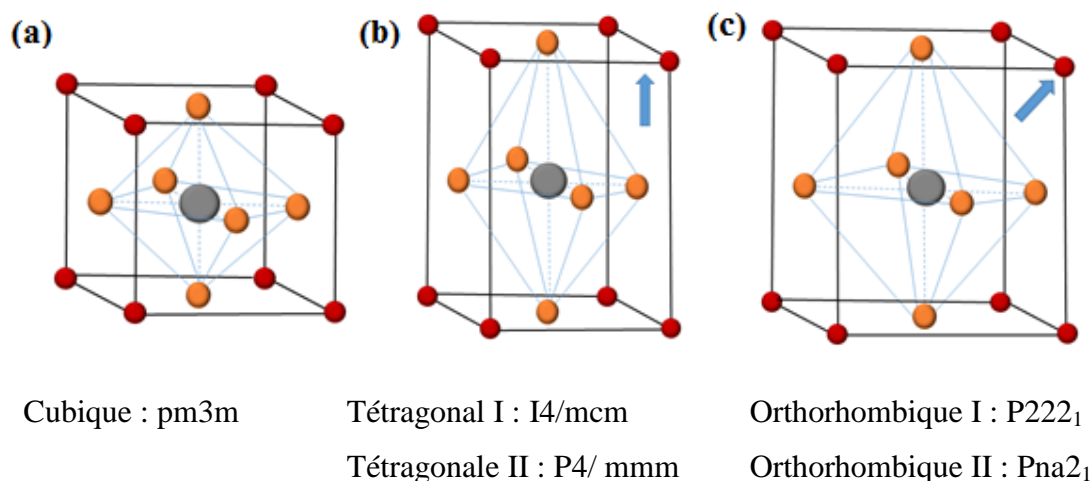


Figure I- 6 : Structures cristallographiques possible de la pérovskite (a) cubique (b) tétragonale et (c) orthorhombique ; et groupes d'espace associés. Avec A=rouge, B=gris et X=orange.

Les ions MA sont dans un état désordonné dans les phases tétragonale et cubique et deviennent ordonnés lors de la transition tétragonale-orthorhombique. Leur taille peut provoquer des distorsions ce qui influence la longueur de liaison Pb-I, l'angle de la liaison Pb-I-Pb et l'énergie de band gap. Cela indique que les ions MA jouent un rôle important à la fois sur la stabilité de la géométrie et sur la structure électronique [36].

2.1.1.2. Propriétés électriques

La pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ possède des propriétés optiques et électriques intéressantes pour le photovoltaïque et qui ont activement été étudiées durant les vingt dernières années pour d'autres applications [5, 31, 37, 38]. Ses propriétés optoélectroniques font de ce matériau un excellent absorbeur. Contrairement aux oxydes métalliques, les propriétés de transport de charge de la pérovskite hybride halogénée sont rarement variées par dopage extrinsèque, mais leurs propriétés intrinsèques peuvent être facilement modulées en changeant la composition du matériau [3]. Les propriétés électroniques des pérovskites sont régies par la liaison B-X de la composante inorganique alors que la nature cation A ne contribue pas directement à la modification de ces propriétés [38, 39]. Cependant, des simulations ont démontré que la taille du cation pouvant altérer le degré de distorsion, elle peut affecter de manière indirecte les propriétés électroniques du matériau [39].

Après photoexcitation de la pérovskite iodée, des excitons sont générés et se dissocient en seulement 2 ps [40]. En effet, ils possèdent une faible énergie de liaison ($\sim 2 - 60$ meV [41, 42]), et la majorité des excitons sont donc dissociés très rapidement en porteurs libres à

température ambiante [5, 43]. 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 [5, 44, 45, 46]. Par contre dans le cas de la pérovskite 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) [42]. Les trous et les électrons générés dans le matériau présentent de faibles masses effectives se traduisent par des mobilités de porteurs élevées. Des mesures expérimentales réalisées par Motta et al. estiment les valeurs de mobilités à $5\text{-}10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les électrons et $1\text{-}5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les trous [47] dans le cas de la pérovskite iodée.

La détermination de la longueur de diffusion des trous et des électrons dans la couche active est un paramètre primordial qui permet d'optimiser l'architecture de la cellule. Si la longueur de diffusion est plus petite que la profondeur d'absorption, une architecture de cellule mésostructurée est la plus adaptée pour une collecte de charge optimale. La recombinaison des porteurs de charges dans la pérovskite hybride se produit sur des temps de l'ordre de la centaine de ns, résultant en de longues longueurs de diffusion de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour la pérovskite iodée MAPbI_3 . Cependant, la longueur de diffusion peut atteindre quelques μm lorsque le chlore est ajouté dans la structure MAPbI_3 formant une pérovskite mixte $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Une telle longueur de diffusion dans la pérovskite mixte résulte en un temps de vie avant recombinaisons des charges plus élevé [45].

2.1.1.3. Propriétés optiques

Les pérovskites hybrides sont caractérisées par un gap direct et un coefficient d'absorption élevé [4]. Le coefficient d'absorption de la pérovskite iodée MAPbI_3 est estimé à $1.5 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ à 550 nm, valeur similaire à celle des matériaux habituellement utilisés dans le photovoltaïque (GaAs, CdTe et CIGS) pour lesquels le coefficient d'absorption est compris entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} [36].

La pérovskite MAPbI_3 est caractérisée par un gap compris entre 1.50 et 1.55 eV [36], bien placé dans le cadre d'applications photovoltaïques [5, 32, 37]. Le gap du matériau évolue avec sa composition, celui-ci décroît avec l'électronégativité des anions [2, 48] ainsi qu'avec la différence d'électronégativité entre le cation métallique et l'anion. L'ajout de l'halogène Br permet par exemple d'élever la bande conduction (BC) et d'abaisser la bande de valence (BV). Le gap pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ est alors estimé à 2.2 eV [2, 5, 11]. 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 [2, 48-52]. 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 formé par PbI₆ [2]. L'absorption de MAPbI₃ et MAPbI₂Cl qui débutent à partir de 800 nm alors que l'absorption de MAPbI_{3-x}Br_x est décalée à partir de 550 nm pour MAPbBr₃ (Figure I- 7) [53].

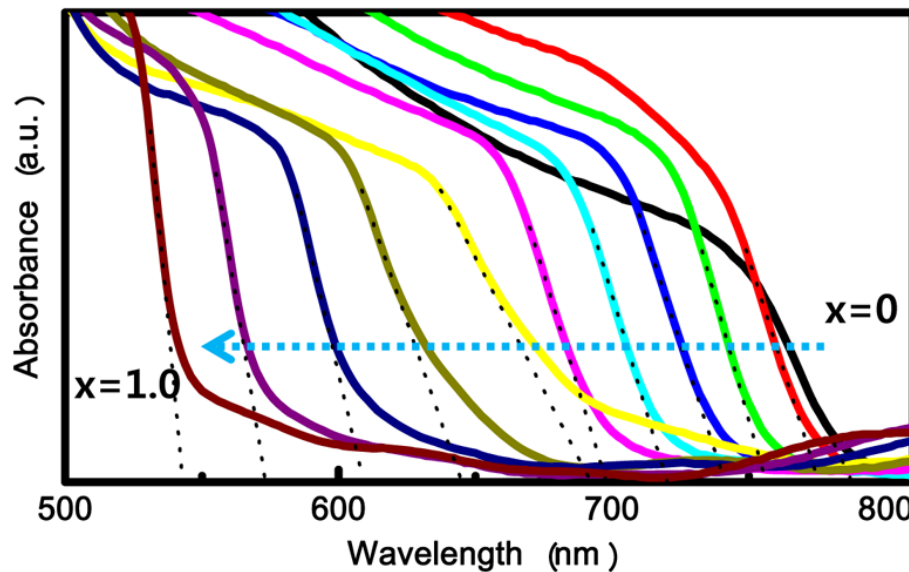


Figure I- 7 : Spectres d'absorption de MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ [51].

Les pérovskites hybrides présentent donc une très forte absorption réduisant ainsi fortement l'épaisseur nécessaire à l'absorption permettant de collecter efficacement les porteurs de charges. L'absorption sur le domaine du spectre du visible est possible avec une épaisseur de 500 nm du film de pérovskite ce qui est largement inférieur à celle qui est requise dans les cellules solaires en couches minces (2 μm par exemple pour des cellules à base de CIGS).

2.1.1.4. Influence de la composition de la pérovskite hybride sur les performances des cellules solaires

La composition de la pérovskite MAPbI₃ étant modulable en changeant le cation organique MA par le formamidinium (FA), le cation métallique par Sn et l'halogène par Br ou Cl, les propriétés cristallographiques et opto-électroniques du film de pérovskite obtenu au final sont alors aussi modifiées. Grâce à cela, les performances des cellules solaires à base de pérovskite hybride ont considérablement été améliorées ces dernières années.

Les pérovskites mixtes telles que $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ préparées à partir des précurseurs PbI_2 , PbCl_2 (ou MACl) et MAI ont des effets bénéfiques sur les rendements des cellules solaires. Grâce à un contrôle du ratio molaire de ces précurseurs en solution, le potentiel de circuit ouvert a pu dépasser 1.15 V ce qui a permis d'atteindre des rendements de 16.6 % dans le cas de cellules solaires pérovskite mésoporeuse et de 18.4 % dans le cas de cellules solaires inverses [54]. Y. Zhou et al. ont démontré qu'il y avait un effet de synergie entre la passivation du PbI_2 en excès et l'incorporation de chlore dans la pérovskite sur le V_{oc} grâce à la suppression des recombinaisons non radiatives dans la pérovskite.

N. Pellet et al. ont ensuite montré que le remplacement partiel du cation organique MA par FA pour obtenir des composés de type $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ est une manière efficace d'élargir le domaine d'absorption et d'améliorer la stabilité thermique [55]. Avec la synthèse d'une pérovskite mixte $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$, Yang et al. ont pu fabriquer des cellules dont les rendements dépassent 20 % [56]. Dans cette structure, l'incorporation de MAPbBr_3 dans FAPbI_3 permet d'améliorer la résistance à l'humidité de la pérovskite [57, 58] ainsi que la diffusion des porteurs de charges et la séparation des charges [59]. La pérovskite de type FAPbI_3 est connue pour absorber sur un domaine du spectre solaire plus large que MAPbI_3 , mais est moins stable dans un milieu humide à cause de la faible interaction entre le cation FA et l'anion PbI_3^- . Étant donné que la composition MA/FA reste encore sensible aux conditions de dépôt à cause de leur instabilité structurale et thermique, l'équipe de Grätzel a étudié l'effet d'un ajout d'une faible quantité de césium (Cs) formant ainsi un composé avec un cation triple Cs/MA/FA. Cela permet de rendre les films de pérovskite formés plus résistants aux variations pouvant avoir lieu durant le dépôt et le procédé très reproductible. D'autre part, cela permet aussi la formation d'un matériau pur et d'un film de pérovskite uniforme, ce qui a abouti à des rendements de 21.1 % [60].

À cause de la toxicité du plomb, des études ont été menées pour le remplacer dans la structure de la pérovskite, et le développement des pérovskites sans plomb telles que MASnX_3 attire de plus en plus d'attention. Cependant, le gap de MASnI_3 reste trop faible et ce composé souffre d'une faible stabilité à l'air. Des rendements de cellules avec MASnI_3 de l'ordre de 6 % ont été publiés par l'équipe de Snaith en 2014, mais elles ont peu évolué depuis. Récemment, les meilleurs rendements atteints par les cellules solaires pérovskites sans plomb sont de 6.22 % avec le remplacement de Pb par Sn et de MA par FA [59].

2.1.2. Les différentes techniques de dépôt de la pérovskite hybride

2.1.2.1. Dépôt par évaporation

❖ Dépôt en une étape

La technique de dépôt de pérovskite hybride par évaporation a été initiée par Snaith et al. en 2013 et consiste à déposer la pérovskite à partir de deux sources distinctes (l'une inorganique, PbCl_2 ; l'autre organique, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). Celles-ci sont chauffées, évaporées puis déposées simultanément sur le substrat sous un vide poussé (*Figure I- 8*). Cette méthode a permis de fabriquer des cellules de hautes efficacités avec un rendement record de 15.4 % dans le cas d'une architecture plane [61]. Cette technique de dépôt permet d'aboutir à une couche de pérovskite parfaitement couvrante et homogène évitant ainsi toute possibilité de court-circuit et diminue le risque de recombinaisons aux interfaces.

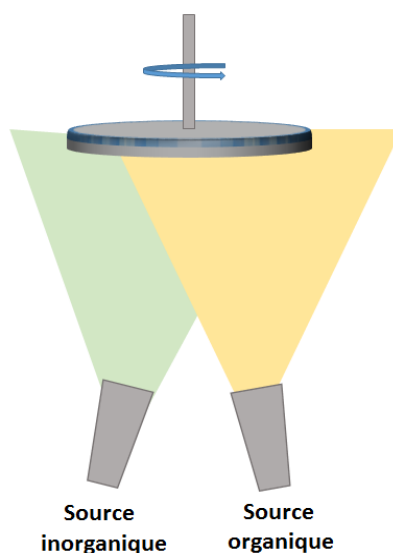


Figure I- 8 : Méthode de dépôt par évaporation en une étape (coévaporation)[61].

❖ Dépôt en deux étapes

Un autre procédé d'évaporation qui se fait en deux étapes moins coûteux que le précédent a été reporté par Yang et al. L'approche consiste à former la couche de pérovskite via une réaction in situ à une température de 150 °C entre le PbI_2 préalablement déposé en solution et le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ évaporé (*Figure I- 9*) [62]. Comme dans le cas précédent, la couche de pérovskite obtenue est parfaitement couvrante et d'excellente qualité, ce qui a permis d'aboutir à un rendement record de 12.1 % avec cette technique de dépôt dans le cas d'une architecture plane.

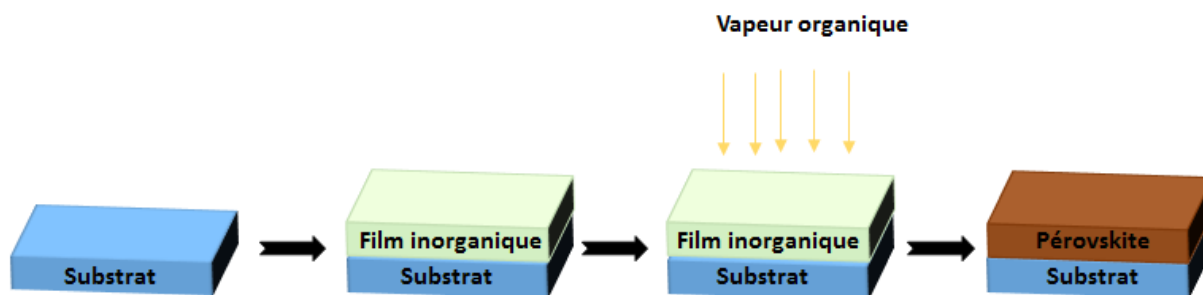


Figure I- 9 : Méthode de dépôt par évaporation en deux étapes (solution-évaporation) [62].

Bien que la technique de dépôt par évaporation en une ou deux étapes soit une méthode permettant d'aboutir à des couches de pérovskites parfaitement homogènes et couvrantes, mais aussi faciles à contrôler, elle reste néanmoins assez coûteuse. L'objectif étant de diminuer les coûts de production, d'autres techniques de dépôt ont été développées et parmi elles la technique de dépôt en solution. Ces dépôts réalisés à pression atmosphérique permettent la croissance de matériaux d'aussi bonne qualité que ceux obtenus avec les dépôts par évaporation en matière de morphologie, de cristallographie ou de performance de cellules solaires.

2.1.2.2. Dépôt en solution

Le dépôt en solution de films hybrides pérovskite a bénéficié du savoir-faire acquis lors du développement des applications des matériaux organiques tels que les OLED. Pour déposer la pérovskite en solution sur le substrat deux méthodes ont été développées, la méthode de dépôt en une étape et la méthode de dépôt en deux étapes [19, 44, 63].

Dans le procédé de dépôt en une étape, une solution est préparée en mélangeant les précurseurs de MAX (X : I, Br, Cl, MA : méthylammonium) et PbX_2 avec des ratios molaires stœchiométriques (1 : 1) ou non stœchiométriques (3 : 1) dans un solvant polaire aprotique. Les solvants les plus couramment utilisés sont le N,N-diméthylformamide (DMF), le γ -butyrolactone (GBL), et le diméthylsulfoxyde (DMSO) [64]. La solution de précurseur est alors déposée sur le substrat par spin-coating, étape durant laquelle se forme la pérovskite. Afin d'évaporer le reste de solvant et de cristalliser la pérovskite, le film est finalement recuit.

La méthode de dépôt en deux étapes, développée par Mitzi et al, fut utilisée pour la première fois par Burschka et al. pour déposer des couches de pérovskite pour la fabrication de cellules solaires utilisant des substrats mésoporeux puis reprise par Liu et al. dans les cellules solaires à hétérojonction plane [63, 65, 66]. Contrairement à la technique de dépôt en une étape, les précurseurs sont ici préparés séparément. Le précurseur PbI_2 est généralement dissous dans le

DMF alors que MAI dans de l'isopropanol anhydre. Un film de PbI_2 est tout d'abord déposé par spin-coating sur le substrat dans des conditions appropriées (concentration, vitesse de dépôt). Le substrat est ensuite immergé dans la solution de MAI, étape durant laquelle le film de PbI_2 se transforme en pérovskite. Le film de pérovskite formé est ensuite recuit afin d'évaporer l'excès de solvant.

Généralement, avec ce type de procédé, les films de pérovskites sont déposés et recuits en boîtes à gants où la quantité de H_2O est inférieure à 5 ppm. Il a été démontré qu'un recuit dans un milieu trop humide pouvait détériorer le film de pérovskite. Le contrôle de l'humidité durant la formation du film est donc nécessaire pour atteindre de hautes performances.

La méthode de dépôt en une étape par spin-coating de la pérovskite utilisant comme solvant le DMF ou le GBL est la plus simple. Cependant, elle conduit à des films non homogènes et non couvrants. Des études récentes sur l'influence des solvants ont permis un meilleur contrôle de la morphologie du film de pérovskite déposé en une étape. De plus, différents additifs ont été ajoutés dans la solution de précurseurs, tels que HI [67], I_2 [64], NH_4Cl [68], $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$ [69], DMSO, ... L'incorporation d'additifs permet en général de découpler les procédés de nucléation et de croissance de grains, ce qui retarde la cristallisation de la pérovskite durant le dépôt. Cela favorise ainsi la croissance de nucléi larges, donc la formation d'un film couvrant et uniforme. Le DMSO est l'un des additifs les plus efficaces et utilisé à ce jour [70, 71]. Seok et al. ont mis au point une technique de dépôt consistant à dissoudre les précurseurs de pérovskite dans un solvant mixte de GBL-DMSO qui est ensuite déposé sur un substrat de TiO_2 mésoporeux par spin-coating. Le film formé est immédiatement traité par une goutte de toluène permettant d'éliminer rapidement l'excès de DMSO-GBL. Ceci permet, après un recuit à $100\text{ }^\circ\text{C}$, l'obtention d'une couche de pérovskite plane et homogène ; et des cellules solaires ayant un rendement de 16.2 % et sans hystérésis [72]. Le rôle du DMSO dans ce procédé est de retarder la réaction entre le PbI_2 et le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en formant un composé intermédiaire de MAI- PbI_2 -DMSO après spin-coating de la solution de précurseurs.

Wang et al. ont publié des dispositifs aux rendements supérieurs à 17 % obtenus pour une pérovskite dissoute dans un solvant mixte DMF-DMSO et sans traitement au toluène [73]. Park et al. ont ensuite amélioré cette technique en ajoutant une étape de rinçage avec du diethylether qui permet de retirer seulement le DMF et non le DMSO et ont obtenu un rendement record de 19.7 % [74].

Cheng. et al. ont montré qu'il était possible de s'affranchir de l'utilisation d'additifs et d'obtenir un film de pérovskite plan et uniforme en exposant immédiatement le film de pérovskite humide au chlorobenzène. Le chlorobenzène réduit rapidement la solubilité du matériau dans le solvant de DMF et induit une cristallisation rapide du film de pérovskite [75]. Cette technique a abouti à l'obtention de couches de pérovskite de très bonne qualité, mais avec un rendement de seulement 13 %.

Outre la modification de la solution de précurseur, le procédé a également été modifié de telle sorte à accélérer le phénomène de nucléation. Ainsi, A. D. Mohite et al. ont publié des rendements de l'ordre de 18 % en réalisant le dépôt de la pérovskite à partir d'une solution de précurseur chaude ($T = 70\text{ °C}$) sur un substrat chauffé à température très élevée ($T = 180\text{ °C}$). Cela permet une cristallisation immédiate de la pérovskite aboutissant à un film dense composé de grains de l'ordre du millimètre [20].

Récemment, Grätzel et al. ont publié un rendement record certifié à 21.02 % en combinant les différentes techniques vu précédemment (utilisation de pérovskite et de solvant mixtes) [27]. Le film de pérovskite est fabriqué à partir d'une solution de précurseurs mixtes (FAI, MABr, PbI_2 et PbBr_2) dissous dans un solvant mixte DMF-MSO-NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone). Durant le spin-coating de la solution, un polymère [poly(méthyl méthacrylate), (PMMA)] est ajouté dans un mélange toluène-chlorobenzène qui sert à traiter le film déposé afin de cristalliser la pérovskite. Le rôle du PMMA est de servir de support à la nucléation de petits cristaux de pérovskite et permet d'orienter la croissance de ces cristaux.

2.1.2.3. Conclusion

Le dépôt sous vide est une technique simple et facilement contrôlable permettant d'obtenir d'un film de pérovskite de haute qualité comparé au procédé en solution. Cependant, le dépôt en solution reste la méthode la moins coûteuse et est beaucoup plus simple à mettre en œuvre malgré les nombreux paramètres à contrôler. Ainsi dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi le procédé de dépôt en solution par spin-coating, méthode de dépôt très prometteuse pour la pérovskite.

2.2. Évolution de la structure des cellules solaires pérovskites

À ce jour, deux principales architectures de cellules solaires pérovskites sont étudiées : la mésoporeuse et la planaire. La *Figure I- 10* représente l'évolution structurale des cellules solaires pérovskites. La pérovskite a tout d'abord été utilisée en tant que sensibilisateur dans

les DSSCs (*Figure I- 10.a*). Dans ce cas, une bicouche de TiO_2 est utilisée, une couche compacte sur laquelle est déposée une structure mésoporeuse. Dans cette structure, le HTM (Hole Transporter Material) est infiltré dans la couche d'oxyde mésoporeuse (TiO_2) préalablement imprégnée de pérovskite. La couche compacte est composée du même matériau que la couche mésoporeuse, soit un matériau transparent conducteur, l'oxyde de titane (TiO_2). Ayant les propriétés de collecteur d'électrons, le TiO_2 est utilisé afin de séparer les charges générées dans la pérovskite.

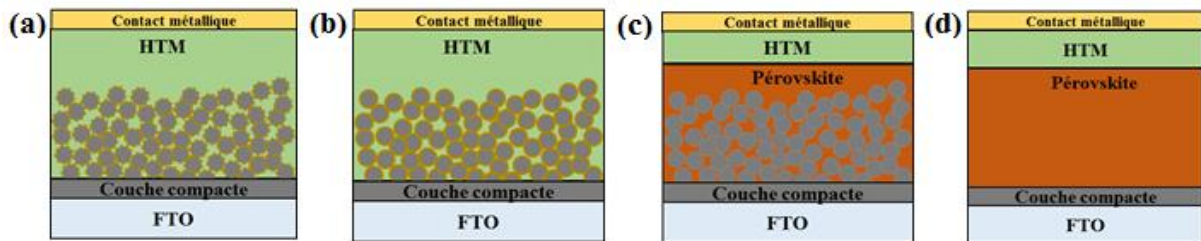


Figure I- 10 : Évolution structurelle des cellules solaires pérovskites : (a) Concept de sensibilisation avec adsorption surfacique des particules de pérovskite, (b) Concept mésostructuré avec une couche non injectrice, (c) Concept mésostructuré en blocks, et (d) Hétérojonction plane.

Dans une étude, les nanoparticules de TiO_2 ont été remplacées par des nanoparticules d' Al_2O_3 (*Figure I- 10.b*). Les performances des cellules [12, 16] ont montrés que celles-ci pouvaient fonctionner en l'absence de la couche de TiO_2 mésoporeuse : la couche d' Al_2O_3 joue seulement le rôle de support à la couche photoactive. En effet, à cause des niveaux d'énergies des bandes de conduction de ces deux matériaux, l'injection de la pérovskite vers cette couche est impossible. Dans ce cas, le transfert des électrons se fait directement entre la pérovskite et le TiO_2 compact sans injection dans les nanoparticules. Cela met ainsi en évidence le transport de charges dans la pérovskite.

Une structure mésoporeuse en blocks (*Figure I- 10.c*) a ensuite été proposée dans laquelle la pérovskite recouvre la surface des nanoparticules de TiO_2 après avoir rempli les pores du film mésoporeux. Après infiltration par la pérovskite, une couche compacte et épaisse se forme au-dessus de la couche d'oxyde. La pérovskite peut aussi être directement déposée entre un TCO et un HTM plans afin de créer des PSCs à hétérojonction plane, soit une architecture de type « couches minces ». (*Figure I- 10.d*). Ce type d'architecture peut être subdivisé en deux groupes : la structure de type n-i-p (verre/TCO/ETM/pérovskite/HTM/métal) et celle de type p-i-n (verre/TCO/HTM/pérovskite/ETM/métal) en fonction de l'ordre de dépôt des différentes couches. En effet, les propriétés électroniques de la pérovskite (longueur de diffusion et durée de vie des porteurs de charges) lui permettent de fonctionner sans oxyde mésoporeux.

À l'heure actuelle, les PSCs en architecture mésostructurée sont plus performantes que celles à hétérojonction plane du fait d'un meilleur transport des charges et d'une diminution des recombinaisons. Cependant, pour une pérovskite ayant une plus grande longueur de diffusion, une jonction plane serait alors favorable pour une collecte et un de transport de charges efficaces sans recombinaisons significatives [2].

3. L'électrode transparente à base d'oxyde de zinc

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc furent dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Cependant, ce matériau a connu un fort regain d'intérêt depuis les années 2000 due à une meilleure compréhension de ses propriétés physiques permettant d'envisager des applications variées (cellules solaires, diodes lasers, diodes électroluminescentes,...). Le ZnO est devenu ainsi l'un des matériaux les plus activement étudiés pour des applications dans différents domaines et cela en raison de ses propriétés physique et chimique remarquables (large gap, énergie de liaison des excitons élevée, synthèse à bas coûts, possibilité déposer différentes morphologies de nanostructures,...).

3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc

3.1.1. *Propriétés structurales*

L'oxyde de zinc existe sous forme naturelle, sous le nom de zincite, mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. C'est un semi-conducteur II-VI pouvant cristalliser sous forme würtzite, blende de zinc ou rocksalt. Dans les conditions standards de température et de pression, le ZnO est thermodynamiquement stable dans une structure type würtzite représentée sur la *Figure I- 11* correspondant au groupe d'espace $P6_3mc$ [76]. À l'état naturel, le ZnO est uniquement trouvé sous cette forme. La structure würtzite correspond à un empilement de doubles couches compactes selon l'axe c , [001] formées par les atomes d'oxygène et de zinc, formant deux sous-réseaux hexagonaux dont les paramètres de mailles sont :

$$a = 0.325 \text{ nm}$$

$$b = 0.521 \text{ nm [77, 78]}$$

Avec une coordinance [4-4] et une forte électronégativité de l'atome d'oxygène, les liaisons Zn-O présentent donc à la fois un caractère covalent et ionique.

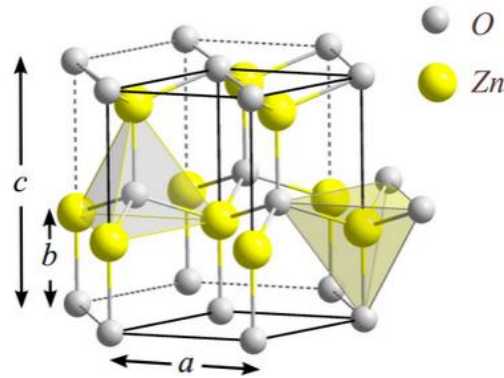


Figure I- 11 : Structure cristallographique du ZnO [79].

La différence importante de rayon ionique qui existe entre le cation Zn^{2+} ($r = 0,60 \text{ \AA}$) et l'anion O^{2-} ($r = 1,38 \text{ \AA}$) qui composent la structure, entraîne la formation d'espaces vides entre les atomes. Il apparaît ainsi qu'environ 55 % du volume du cristal demeure inoccupé. Cette structure que l'on peut qualifier de lacunaire est propice à l'insertion en position interstitielle d'atomes de zinc ou d'impuretés.

De plus, la structure wurtzite n'étant pas centrosymétrique, le ZnO présente une certaine polarité suivant l'axe c qui se traduit par une polarisation intrinsèque spontanée. En cas de contrainte du matériau, une polarisation piézoélectrique peut venir s'ajouter à cette polarisation et elles forment alors un champ électrique interne. Ce champ électrique permet alors de séparer spatialement les charges, ce qui minimise les recombinaisons [80]. Cette absence de centre d'inversion est aussi à l'origine de la croissance anisotrope du ZnO suivant l'axe c [81]. Grâce ses propriétés piézoélectriques, le ZnO est un matériau idéal pour des applications dans les capteurs et actionneurs.

3.1.2. Propriétés optiques

Le ZnO est un semi-conducteur à grand gap (3.3 eV à 300 K) lorsqu'il est préparé dans les conditions classiques, ce qui lui permet d'être transparent au spectre solaire dans le domaine du visible. Dans le cas d'un dopage élevé, le gap peut augmenter jusqu'à 3.9 eV [82]. Cette caractéristique est nécessaire pour que le matériau soit transparent. En effet, avec un gap supérieur à 3 eV, l'énergie du spectre du visible $h\nu$ ($1,65 < h\nu < 3,26 \text{ eV}$) est insuffisante pour être absorbée par un mécanisme de transition électronique, de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cette gamme de longueurs d'onde, le matériau possède un indice de réfraction d'environ 2,0 qui varie en fonction de la longueur d'onde [83]. Avec une excitation lumineuse, d'une énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, l'oxyde de zinc est capable d'émettre des photons. Ce phénomène de luminescence

varie selon les caractéristiques du ZnO. Ainsi, le rayonnement émis peut aller du proche UV ($\lambda = 350$ nm) au visible ($\lambda = 550$ nm, rayonnement vert) [84]. L'exciton, dont l'énergie de liaison est égale à 60 meV, se manifeste par un pic d'absorption à une énergie proche de celle du gap.

3.1.3. Propriétés électriques

Électriquement, c'est un semi-conducteur intrinsèquement dopé n dû à un excès d'électrons et il possède une structure électronique proche de celle du TiO₂ [85]. Cet excès d'électrons peut être généré par des défauts apparents dans la structure cristalline, induisant un déséquilibre stœchiométrique de l'oxyde. En effet, il s'avère que la structure du ZnO présente des lacunes d'oxygène ou bien un excès de zinc, placé dans des sites interstitiels Zn, créant ainsi des centres donneurs d'électrons.

Le ZnO possède une mobilité électronique supérieure à celle du TiO₂ (200 - 300 cm². V.S⁻¹ pour ZnO contre 0,1 - 4 cm². V.S⁻¹ pour TiO₂) [86-88]. Dans le cas du ZnO non dopé, la conductivité varie entre 10⁻³ et 10⁻² ohm⁻¹Cm⁻¹ alors que dans le cas du ZnO dopé, la conductivité pouvait atteindre une valeur maximale comprise entre 10¹ et 10² ohm⁻¹Cm⁻¹ [89]. La conductivité du matériau peut encore être améliorée par un dopage extrinsèque qui consiste en l'incorporation d'impuretés dans le réseau cristallin du semi-conducteur. Ces éléments dopants peuvent s'insérer dans la maille par deux types de mécanismes : substitutionnel ou interstitiel. Dans le cas d'un dopage cationique, les éléments dopants appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau périodique (avec une nette préférence pour le groupe III) et se substituent dans le réseau à un atome de zinc ou se positionnent en site interstitiel. Les éléments fréquemment utilisés sont le bore B, l'aluminium Al, le gallium Ga ou encore l'indium In [86, 87, 88, 90]. En admettant que le ZnO forme un cristal ionique, des électrons de la couche de valence de ces éléments vont être utilisés pour créer la liaison ionique avec les atomes d'oxygène tandis que ceux excédentaires, libres, pourront diffuser dans le cristal et être cédés dans la bande de conduction. Dans le cas du dopage anionique, les éléments dopants sont des halogènes qui appartiennent au groupe VII du tableau périodique et viennent se substituer à l'atome d'oxygène. Les plus utilisés sont le fluor F et le chlore Cl [91, 92]. Il existe donc une grande variété d'éléments pouvant potentiellement doper le ZnO, ce qui suscite l'engouement de nombreuses équipes

Lorsque le ZnO est suffisamment dopé par un élément extérieur, il devient un semi-conducteur dégénéré, c'est-à-dire que son niveau de Fermi est situé à proximité de la bande de conduction (BC), voire dedans. Ainsi, à température ambiante, la bande de conduction est occupée par des électrons, rendant le TCO conducteur. La structure cristalline du ZnO décrite précédemment est celle envisagée idéalement. Dans ces conditions, la très grande largeur de bande interdite du matériau le rendrait isolant.

3.2. Principales méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc

Il existe différentes méthodes de croissance du ZnO par voie physique telles que le dépôt Vapeur Liquide Solide (VLS) [93], l'épithaxie à jet moléculaire [94], l'évaporation thermique [95], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [96, 97], et la pulvérisation cathodique [98]. Des méthodes de dépôt en solution ont été développées en parallèle avec comme pour objectif principal de diminuer les coûts de production. Celles-ci sont mises en œuvre à pression atmosphérique, à des températures peu élevées, et dans la majorité des cas dans des milieux aqueux. Parmi ces méthodes se trouvent le dépôt par bain chimique (CBD) [98, 99, 100], le procédé sol-gel, la pyrolyse d'aérosol liquide [101, 102, 103], le procédé hydrothermique [104] et l'électrodépôt [105, 106, 107].

3.2.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est le procédé de dépôt qui s'est imposé au cours des années comme la référence en matière de synthèse de couches minces d'oxyde de zinc dopé et non dopé. Cette technique, qui nécessite un vide très poussé, est basée sur l'ionisation d'un gaz, souvent inerte d'Ar ou de N₂ mais pouvant être mélangé à un gaz réactif comme O₂, afin de générer un plasma confiné près d'une cible (la cathode) par la combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Les atomes ionisés du plasma sont accélérés jusqu'à la surface de la cible et la bombardent avec suffisamment d'énergie pour en arracher des atomes. Les atomes du matériau cible, pulvérisés avec une énergie cinétique élevée, peuvent alors se déposer sur le substrat pour former des films minces très adhérents.

Dans le cas de la synthèse du ZnO:Al par pulvérisation cathodique, la cible source du matériau à déposer est généralement une céramique de ZnO contenant un pourcentage donné d'Al₂O₃ [108, 109] mais peut être également constituée d'un alliage Zn:Al dans le cas où O₂ est utilisé comme gaz réactif. La technique permet l'obtention de couches homogènes d'une très grande qualité dont l'épaisseur est finement contrôlée.

3.2.2. *Dépôt chimique en phase vapeur*

Cette méthode de synthèse permet de réaliser des couches minces à partir de précurseurs métalliques gazeux qui réagissent chimiquement à la surface d'un substrat chauffé. Elles se déroulent sous vide mais un vide bien moins poussé qu'avec le procédé de pulvérisation cathodique. Elle permet l'obtention de couches très homogènes, denses et adhérentes au substrat. Les précurseurs couramment employés pour la synthèse du ZnO par cette méthode sont des alkyles de métaux comme le diéthylzinc (DEZ) pour la source de zinc et H_2O_2 ou O_2 comme source d'oxygène [110, 111]. Le dopage du ZnO peut être envisagé de manière contrôlée en ajoutant à la phase gazeuse un précurseur de l'élément dopant, conférant au matériau de bonnes caractéristiques optoélectroniques. Néanmoins, il existe certaines limitations à l'emploi de ces techniques, et notamment la température à laquelle le substrat est porté. En effet, les réactions chimiques ont généralement lieu à des températures élevées pouvant entraîner la modification des propriétés des matériaux constituant le substrat. Un gaz vecteur, souvent inerte, transporte les molécules de précurseurs à proximité du substrat dans un réacteur. Il arrive que sous certaines conditions des réactions chimiques aient lieu entre les précurseurs dans la phase vapeur, entraînant une mauvaise qualité du dépôt. Mais dans le cas où celles-ci sont contrôlées, les molécules de précurseurs s'adsorbent à la surface du substrat, diffusent et réagissent entre elles par décomposition thermique. Il y a alors nucléation ou incorporation à un plan cristallin déjà existant du produit de la réaction pour former un film solide. Les sous-produits et résidus de la réaction, plus volatils, se désorbent avant d'être évacués du réacteur par le gaz vecteur.

3.2.3. *Synthèse électrochimique*

L'électrodépôt de ZnO qui est un oxyde métallique fut développé pour la première fois par les groupes de D. Lincot et M. Izaki dans les années 1990 [107]. Il s'agit d'un procédé d'électroprécipitation qui permet une croissance de films minces, très cristallins. La synthèse électrochimique est une technique de synthèse qui présente de nombreux avantages. D'un point de vue économique, c'est une méthode considérée à bas coûts du fait d'une température de travail n'excédant pas $90\text{ }^\circ\text{C}$, la réutilisation des bains et l'utilisation de composés abondants en solution, le plus souvent aqueuse, à pression atmosphérique. De plus, la technique est connue pour ne nécessiter que des équipements relativement peu onéreux et être aisément adaptable à plus grande échelle. D'un point de vue matériau, le rendement faradique, plutôt élevé, du dépôt - aux alentours de 80-90 % - assure la croissance de couches de grande

qualité dont l'épaisseur et la géométrie (nanocolonnes, nanofils, porosité...) [112-114] peuvent être contrôlées par les conditions expérimentales. De plus, grâce à cette méthode, il est possible de jouer sur les différents paramètres de dépôt tels que la concentration des précurseurs, la température du bain, la densité du courant, le potentiel appliqué, la charge échangée durant l'électrodépôt afin de faire varier les propriétés structurales et électriques de la couche. Cela est en effet l'un des plus grands avantages de l'électrodépôt de ZnO, ce qui n'est pas possible avec le TiO₂, matériau actuellement le plus utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite.

3.2.3.1. Oxydation d'électrodes métalliques

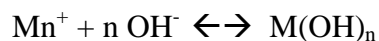
Un métal s'oxyde naturellement à l'air et en présence d'eau, il se forme alors une couche oxydée qui peut passiver le métal. Cette oxydation naturelle est cinétiquement assez lente et n'est pas suffisante pour répondre aux besoins technologiques et industriels. Elle peut donc être amplifiée et mieux contrôlée en l'effectuant par électrolyse. De nombreux métaux (nickel, zinc, aluminium, titane, zirconium...) constituant l'électrode elle-même ou déposés en films minces sur une électrode peuvent ainsi être oxydés électrochimiquement par application d'un courant anodique selon la réaction générale suivante, où M est considéré comme un métal bivalent :



La couche d'oxyde ainsi formée sert généralement à protéger les métaux. Dans le cas de l'oxyde de zinc, une couche mince peut être obtenue par oxydation d'une anode en zinc. Cependant, cette technique peut nécessiter l'application d'un potentiel très élevé (pouvant atteindre plusieurs dizaines de volts).

3.2.3.2. Précipitation par variation de pH à l'électrode : cas du ZnO

Lors de l'oxydation de métaux par voie électrochimique, il a été observé qu'un précipité, s'avérant être l'hydroxyde métallique, peut se former à la surface de l'électrode conjointement à l'oxyde. Dans le même esprit, Switzer *et al* ont proposé une voie de synthèse permettant la précipitation électrochimique de cations métalliques sous forme d'hydroxydes et d'oxydes [115, 116]. Celle-ci repose sur la génération d'espèces basiques, comme les ions hydroxydes OH⁻, au voisinage de l'électrode par réduction électrochimique. Oxydes et hydroxydes précipitent communément à un pH approprié, qui diffère selon les espèces métalliques. Néanmoins, les réactions générales mises en jeu peuvent se traduire par les équilibres chimiques suivants :



L'apport d'ions hydroxydes OH^- peut se faire par le biais de différents précurseurs. Ceux envisagés sont l'eau, les ions nitrates NO_3^- , le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou encore l'oxygène moléculaire O_2 , dissous en solution, qui par réduction électrochimique génèrent des ions hydroxydes à la surface de l'électrode selon les réactions suivantes :

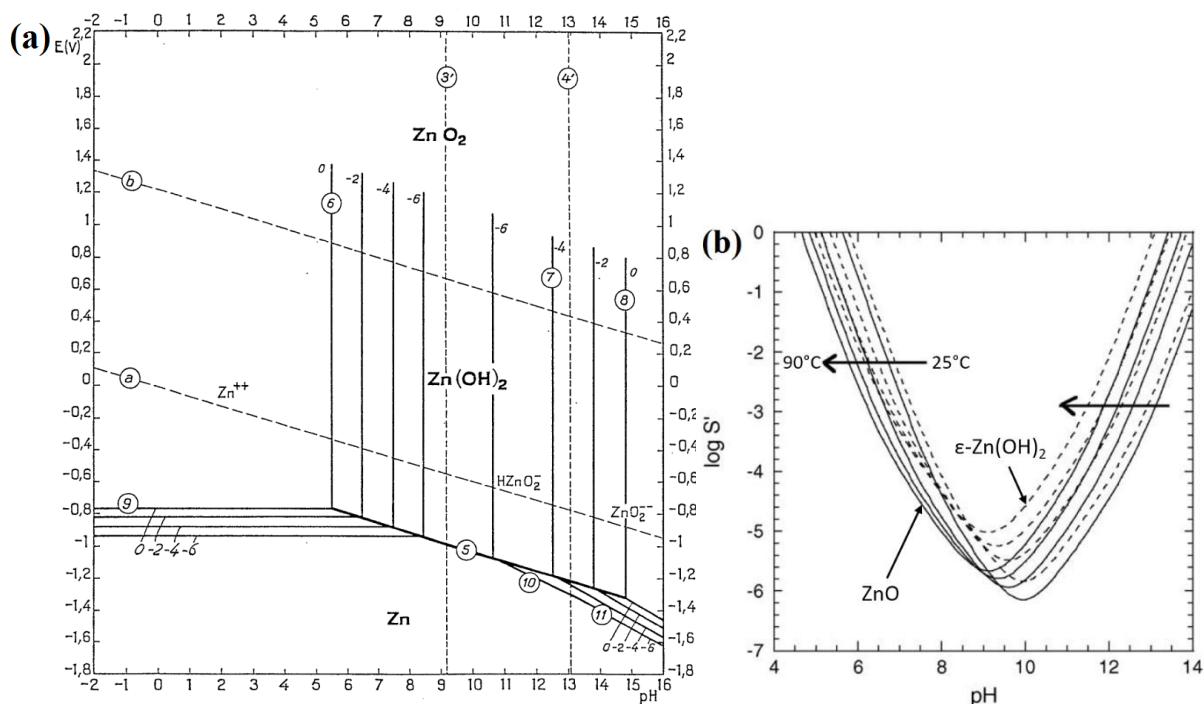
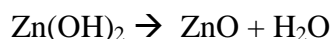
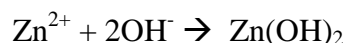


Figure I- 12 : (a) Diagramme potentiel-pH du zinc à 25 °C ; (b) Effet de la température sur la solubilité conditionnelle du Zn(II) en présence de 0,1 M de Cl^- et considérant $\text{ZnO}(s)$ (en ligne pleine) et $\text{Zn(OH)}_2(s)$ (en ligne pointillée) comme composés solides. [118].

Le diagramme potentiel-pH du zinc, construit par Pourbaix en *Figure I- 12.a*, montre que l'hydroxyde de zinc peut se former à partir de pH 9. Cependant, le diagramme ne prévoit pas la formation du ZnO . C'est S. Peulon qui par l'étude des diagrammes de solubilité du zinc, comme ceux de la *Figure I- 12.b*, montre que la précipitation du ZnO est plus stable que celle

de l'hydroxyde. Ainsi, si la concentration en OH^- à l'électrode est suffisante pour déplacer le pH, l'oxyde de zinc peut précipiter selon les réactions suivantes :



La synthèse du composé se fait donc en deux étapes successives : tout d'abord la réduction électrochimique du précurseur d'ions hydroxydes puis la précipitation de l'ion Zn^{2+} avec les ions OH^- suivie d'une déshydratation. La perte d'une molécule d'eau, permettant le passage de l'hydroxyde à l'oxyde, implique que la solution soit chauffée entre 70 et 90 °C [118]. La synthèse de ZnO n'est pas réalisée électrochimiquement mais initiée par électrolyse. La méthode paraît simple mais pour être applicable au zinc et à d'autres éléments métalliques, il faut que le potentiel de réduction de l'élément considéré soit inférieur à celui du système du précurseur d'oxygène. Cette contrainte est primordiale pour obtenir le composé oxygéné souhaité et non un mélange d'oxyde et/ou hydroxyde et de métal pur. En cela, le zinc est, pour ainsi dire, l'élément idéal car son potentiel de réduction est très négatif comparé à celui des précurseurs évoqués précédemment - excepté celui de l'eau.



La gamme de potentiels assez large permet l'obtention d'un composé oxygéné sans formation du zinc métallique. Néanmoins, la croissance et les propriétés de l'oxyde de zinc électrodéposé peuvent être grandement influencées par la nature du précurseur d'oxygène d'une part et par l'électrolyte d'autre part. Les études menées dans ces différents milieux sont décrites dans le chapitre suivant.

4. Le transporteur de trous (HTM) et le contact métallique

4.1. Le transporteur de trous

4.1.1. *Choix du HTM*

Afin d'extraire les trous de manière sélective de la pérovskite, un transporteur de trous est déposé au-dessus de la couche de pérovskite. Héritée de dispositifs dont l'architecture et les principes opérationnels sont similaires tels que les cellules solaires organiques (OPV) ou les DSSCs, les cellules solaires pérovskites ont bénéficié d'un large choix de HTM largement étudié au cours des quinze dernières années. Les transporteurs de trous à l'état solide peuvent

être divisés en trois catégories : les molécules inorganiques, les polymères et les petites molécules organiques. Les HTM inorganiques utilisés dans les cellules solaires pérovskites tels que CuI, CuSCN et NiO, en dépit de leurs faibles coûts et de la mobilité élevée des trous, souffrent de l'inconvénient que le solvant utilisé pour le dépôt peut dissoudre la pérovskite compromettant la stabilité du dispositif. Les matériaux polymères (*Figure I- 13*) présentent un processus de purification complexe, une faible solubilité, un poids moléculaire indéfini et une pénétration difficile dans le matériau nanostructuré, ce qui a conduit à la poussée des efforts pour concevoir des molécules organiques (*Figure I- 14*) comme HTM.

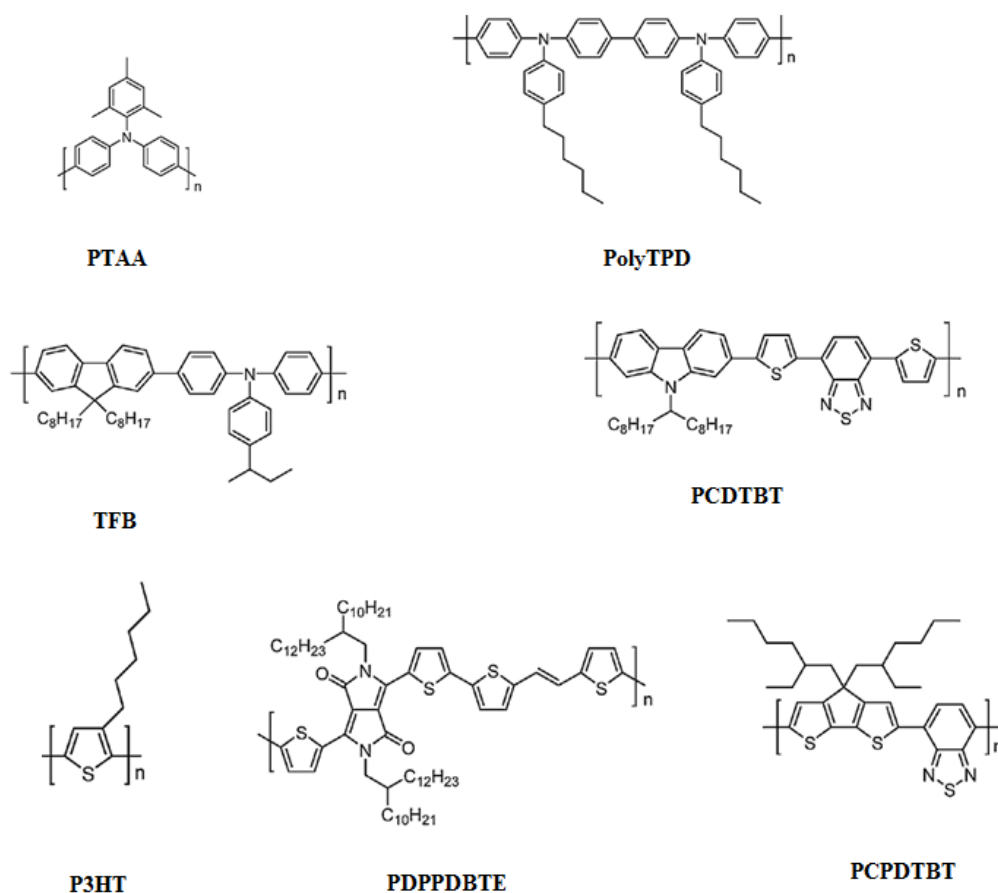


Figure I- 13 : Structures chimiques des polymères conjugués utilisées en tant que matériau transporteur de trous.

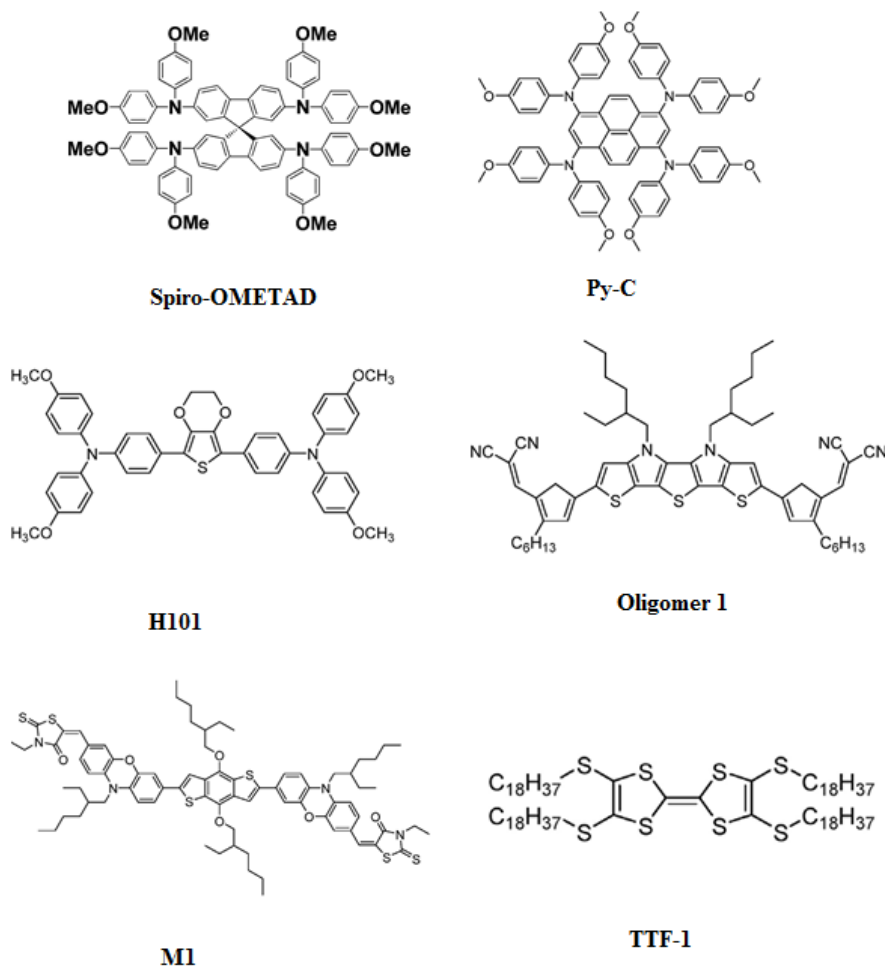


Figure I- 14 : Structures chimiques de petites molécules organiques utilisées en tant que matériau transporteur de trous.

Les transporteurs de trous organiques peuvent être dissous dans un solvant à température ambiante et leurs niveaux d'énergie peuvent être modifiés de telle sorte à ce qu'ils correspondent à ceux de la pérovskite. Pour permettre un transport efficace et rapide des trous à partir de la surface de la pérovskite, le transporteur de trou doit être un matériau de type p requérant une bonne conductivité et une bonne mobilité. Le choix du transporteur de trous utilisé est important pour l'obtention de bonnes performances de cellules. Dans le cadre de ce travail de thèse, il a été choisi de travailler avec le spiro-OMETAD [2,2', 7,7'-tétrakis (N, N-di-*p*-méthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène)] matériau déjà bien étudié dans le passé et considéré comme le matériau conducteur de trous de référence pour les DSSCs. Ce dérivé de spirobifluorène fait partie des verres moléculaires, dont l'utilisation dans les cellules solaires pérovskites s'est faite dès leur apparition par M. Grätzel. Malgré sa complexité de synthèse qui se traduit par des prix très élevés et son dopage qui est difficilement contrôlable, le spiro-OMETAD reste néanmoins à ce jour l'HTM donnant les meilleures performances dans les cellules solaires [119].

4.1.2. Propriétés du spiro-OMETAD

4.1.2.1. Propriétés optoélectroniques

Pour permettre la collecte efficace des trous à l'interface pérovskite-HTM, le niveau énergétique de l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du spiro-OMETAD doit être plus élevé que la bande de valence de la pérovskite. De plus, la différence énergétique entre ces deux niveaux (ΔE) doit être suffisamment importante pour fournir le maximum de force d'entraînement des trous et faciliter leur injection dans le spiro-OMETAD. La *Figure I- 15* présente les niveaux d'énergie de la jonction entre le spiro-OMETAD et la pérovskite. Avec une HOMO située à -5.2 eV et une différence de 0.23 eV entre les niveaux énergétiques de la HOMO du spiro-OMETAD et de la bande de valence de la pérovskite, le spiro-OMETAD répond aux propriétés attendues.

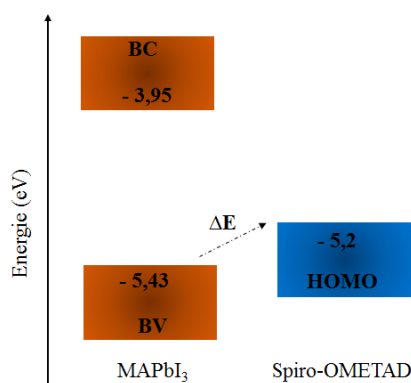


Figure I- 15 : Position des niveaux d'énergie de la jonction MAPbI₃/spiro-OMETAD [120].

De plus, le spiro-OMETAD présente une absorption presque nulle dans le visible, c'est-à-dire une bonne transparence, caractéristique importante dans le fonctionnement des cellules sensibilisées.

4.1.2.2. Propriétés morphologiques

La température de transition vitreuse du spiro-OMETAD est de 123 °C : il est donc amorphe à température ambiante, et possède une bonne stabilité thermique.

Pour une bonne injection de la pérovskite vers le transporteur de trous, les deux matériaux doivent nécessairement avoir un bon contact. Cela nécessite donc une bonne infiltration du transporteur de trous dans les pores de la pérovskite ce qui dépend de la manière de déposer le matériau. Grâce, à sa faible masse moléculaire (1230 Mw), le spiro-OMETAD peut facilement accéder aux pores de la pérovskite contrairement aux polymères tels que le P3HT aussi utilisés dans les cellules solaires pérovskites.

4.1.2.3. Transport de charges

Le spiro-OMETAD dans sa forme intrinsèque possède une très faible mobilité $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [121, 122] comme la plupart des matériaux organiques conjugués, ce qui ne permet pas son utilisation directe comme HTM. Un dopage de ce matériau est donc nécessaire afin d'améliorer sa conductivité. Pour réduire la résistance de transport de charges dans le spiro-OMETAD, celui-ci nécessite d'être partiellement oxydé par l'oxygène ce qui permet de déplacer le niveau de Fermi vers la HOMO renforçant ainsi que le caractère de type p du spiro-OMETAD [121-123]. Cependant, la présence d'oxygène à lui seul n'est pas suffisante pour permettre une oxydation efficace.

Afin d'augmenter le nombre de porteurs de charges dans le matériau à travers une meilleure oxydation de celui-ci, il est possible d'ajouter des additifs qui sont des dopants de type p tels que le sel de lithium bis (trifluoromethane) sulfonimide (Li-TFSI) et la tert-butylpyridine (t-BP). Le rôle de ces additifs dans l'oxydation du spiro-OMETAD et dans l'amélioration des performances a largement été étudié.

❖ Propriétés du Li-TFSI

L'ajout du Li-TFSI dont la structure est représentée sur la *Figure I- 16* dans le spiro-OMETAD agit comme un dopant de type p et participe à l'oxydation de ce dernier en présence d'oxygène et de lumière. Il en résulte un transfert de charges positives vers les molécules hôtes augmentant la densité de trous ainsi que la mobilité du spiro-OMETAD. De plus, le Li-TFSI introduit aussi des anions accepteurs immobiles qui vont générer des pièges coulombiens profonds. À partir d'une certaine concentration de sel de lithium, les puits coulombiens vont se superposer et diminuer la hauteur de la barrière pour le mécanisme de sauts de charges. Cela permet donc d'augmenter la mobilité du spiro-OMETAD d'un ordre de grandeur [121, 124-126]. Il a été démontré que l'augmentation de la conductivité du spiro-OMETAD contenant du Li-TFSI est liée à un effet sur les propriétés de transport dans le volume du transporteur de trous et non à l'amélioration de l'injection des charges. En effet, celui-ci permet de diminuer les recombinaisons entre les trous du spiro-OMETAD et les électrons présents dans la pérovskite ce qui s'accompagne d'une augmentation du J_{SC} [122, 123].

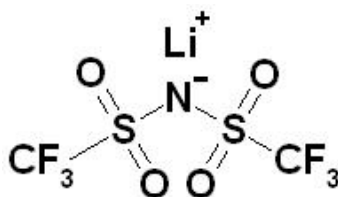


Figure I- 16 : Structure chimique du Li-TFSI.

❖ Propriétés du t-BP

Le t-BP (Figure I- 17) est habituellement ajouté au spiro-OMETAD pour diminuer les recombinaisons de charges ce qui se traduit par une légère amélioration du V_{oc} , mais sa présence n'est pas nécessaire pour le bon fonctionnement de la cellule. Cet additif n'a aucun impact sur l'oxydation du matériau contrairement au Li-TFSI et à la lumière [126]. Il permet cependant une meilleure solubilisation du sel de lithium dans le transporteur de trou et améliore fortement la qualité du film déposé en augmentant la polarité de la solution déposée.

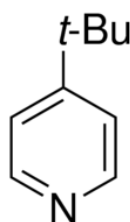


Figure I- 17 : Structure chimique du t-BP.

4.2. Le contact métallique

Le contact métallique dont le rôle est de collecter les trous doit assurer un bon contact ohmique avec le conducteur de trou. Cela nécessite donc de choisir un matériau dont le travail de sortie, soit le plus proche possible de la HOMO du transporteur de trous, car dans le cas contraire cela engendrerait une forte diminution du V_{oc} .

Les matériaux les plus utilisés sont des métaux nobles tels que l'or ou l'argent avec des travaux de sortie de -5.1 eV et -4.6 eV respectivement [127, 128], et qui ne réagissent pas chimiquement avec le transporteur de trous organique et ne diffusent pas à l'intérieur de celui-ci.

5. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté un état de l'art sur le photovoltaïque et plus particulièrement sur les cellules solaires à base de pérovskite hybride. Cette partie nous a permis d'aborder dans un premier temps le contexte actuel du photovoltaïque avec ses différentes filières : silicium, couches minces et troisième génération. Dans une seconde partie nous avons présenté de manière détaillée le matériau pérovskite hybride, ses propriétés ainsi que les différentes techniques possibles pour déposer ce matériau. Ses propriétés structurales, électriques et optiques font de lui un matériau très attractif dans le domaine du photovoltaïque. Nous avons aussi vu dans cette partie l'évolution incroyable des performances de ce type de cellules qui ont augmenté très rapidement au cours de ces dernières années. Cela a principalement été permis grâce à des efforts énormes réalisés en termes de propriété morphologique et structurale du film de pérovskite à travers des études portant sur la technique de dépôt, les solvants et le choix des précurseurs.

Dans la troisième partie, nous avons détaillé les propriétés du film d'oxyde de zinc, matériau que nous avons choisi dans cette thèse d'utiliser comme couche collectrice d'électrons à la place de l'oxyde de titane habituellement utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite hybride. Le ZnO présente effectivement les propriétés structurales, optiques et électriques adéquates pour être utilisé en tant que matériau de type n dans ce type de cellules solaires. Nous avons aussi fait un bref revue des différentes techniques de dépôt de ce matériau et en particulier la technique sous vide de pulvérisation cathodique et le dépôt en solution par voie électrochimique.

Enfin, dans une dernière partie de chapitre, nous avons présenté brièvement les deux autres couches qui composent les cellules solaires à base de pérovskite hybride : le transporteur de trou et le contact métallique.

Chapitre II. Matériaux et techniques de dépôt

Les performances photovoltaïques des cellules solaires à base de pérovskite hybride dépendent fortement de la procédure de fabrication, de la microstructure et des structures électroniques des matériaux utilisés [129]. Pour cette raison, le contrôle de chaque étape du procédé de fabrication de la cellule est primordial. Dans cette partie de la thèse, nous présentons les techniques utilisées pour élaborer et déposer les différentes couches du dispositif solaire à base de pérovskite hybride (le ZnO compact, le ZnO nanostructuré, la couche de pérovskite hybride et le transporteur de trous).

1. Dépôt de ZnO par voie électrochimique

La préparation du ZnO par voie humide apparaît comme une voie de synthèse attractive répondant parfaitement à la demande de réduction des coûts imposée par l'industrie photovoltaïque. Parmi ces méthodes à bas coûts, nous avons choisi dans le cadre de cette thèse de synthétiser le ZnO par voie électrochimique, car cette technique permet un contrôle accru de ses propriétés optoélectroniques et de sa morphologie.

1.1. Préparation du substrat

Le substrat sur lequel est électrodéposée la couche de ZnO est un verre recouvert d'un oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) commercial recouvert ou non d'une fine couche de ZnO intrinsèque (i-ZnO) déposée par pulvérisation cathodique. Le substrat verre/FTO de taille $2 \times 2 \text{ cm}^2$ est tout d'abord gravé comme présenté sur la *Figure II- 1*, de manière à éliminer une partie du FTO afin de déporter les contacts électriques avant de la cellule finale. La gravure est effectuée par voie chimique en faisant réagir de la poudre de zinc avec de l'acide chlorhydrique sur la surface à graver. Dans ce procédé, grâce à un transfert d'électrons du zinc vers le FTO, la surface de ce dernier devient chargée négativement et va ainsi réagir avec les ions H_3O^+ qui vont être réduits en atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène vont alors diffuser dans le FTO et réduire les ions Sn^{4+} en étain métallique cassant ainsi la structure du FTO. Le substrat est alors rincé successivement dans du détergent (Hellmanex III), de l'eau ultrapure, l'éthanol et enfin l'acétone. Une couche de ZnO intrinsèque d'épaisseur variable est alors déposée ou non par pulvérisation cathodique à température ambiante.

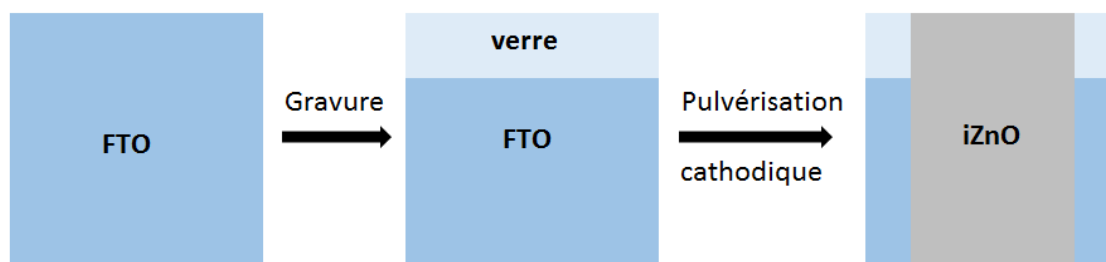


Figure II- 1 : Schéma de la gravure du verre/FTO et dépôt du i-ZnO

1.2. Conditions expérimentales

1.2.1. Montage expérimental

Les électrodépôts sont réalisés dans un réacteur électrochimique, avec un montage à trois électrodes connectées à un potentiostat Biological Instruments. La Figure II- 2 présente le montage expérimental.

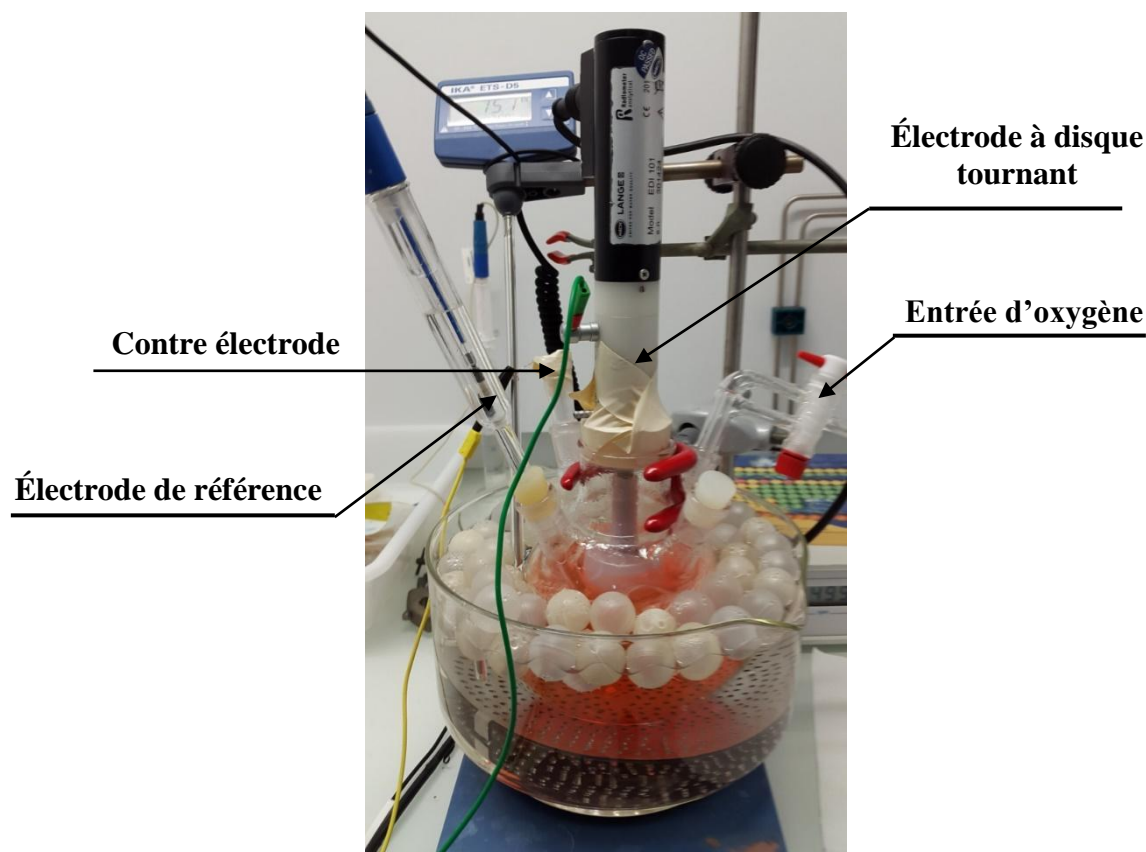


Figure II- 2 : Photographie du montage d'électrodépôt du ZnO nanoporeux.

La contre électrode est un fil de platine. Un décapage à l'acide nitrique est systématiquement effectué avant chaque électrodépôt afin d'éliminer l'accumulation d'éventuels dépôts parasites à sa surface qui ont tendance à altérer les contacts électriques.

L'électrode de référence est, dans notre cas, au sulfate mercurique (ESM) possédant un potentiel de 0.656 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène (NHE) à 25 °C. Cette dernière est placée dans un compartiment séparé du bain électrochimique contenant une solution saturée en sulfate de potassium (K_2SO_4) afin d'éviter les fluctuations du potentiel avec la température.

L'électrode de travail qui est constituée d'un substrat verre/TCO avec une surface active carrée de surface 0.64 cm^2 délimitée par un scotch électrochimique inactif est placée sur une électrode à disque tournant (*Figure II- 3*). Le contact électrique entre le substrat et l'électrode de travail est établi à l'aide d'un scotch de cuivre. La vitesse de rotation fixée à 500 rpm de l'électrode tournante a été optimisée dans le cadre de travaux de thèse réalisés précédemment à l'IRDEP par S. Haller portant sur l'étude de cellules à colorant [112-114]. Cette vitesse assure l'obtention d'un dépôt homogène avec des vitesses de croissance importantes.

La température du bain électrochimique est fixée entre 75 °C et 80 °C à l'aide d'un thermostat. Un bullage d'oxygène gazeux O_2 est effectué dans la solution 30 min avant l'électrodépôt et maintenu pendant.

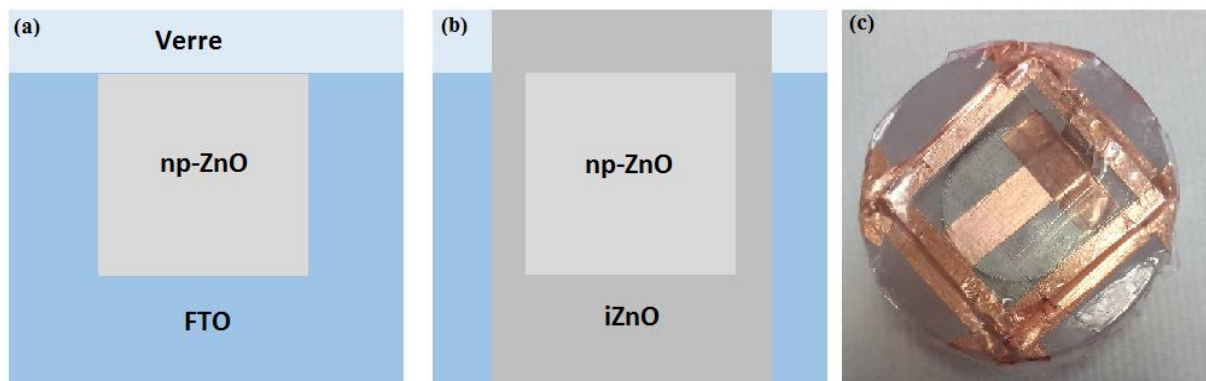


Figure II- 3 : Délimitation de la surface active de dépôt du ZnO nanoporeux (np-ZnO) sur (a) verre/FTO, (b) verre/FTO/i-ZnO et (c) Photographie du substrat placé sur le porte échantillon de l'électrode tournante.

L'application d'un potentiel fixé par le potentiostat entre les électrodes de travail et de référence permet d'électrodéposer le ZnO (ce point est discuté dans le chapitre III). L'évolution du courant est suivie au cours du temps et l'épaisseur de la couche de ZnO est contrôlée via le contrôle de la quantité de charge échangée entre l'électrode de travail et la contre électrode.

1.2.2. Composition du milieu réactionnel

Le milieu réactionnel est composé d'un électrolyte support (KCl), d'un précurseur oxygéné (O_2 ou NO_3^-), et d'un sel de zinc ($ZnCl_2$ ou $Zn(NO_3^-)_2$) dissous en solution dans l'eau ultrapure (18.6 Mohm.cm) [130, 131]. D'autres précurseurs oxygénés tels que le peroxyde d'hydrogène peuvent également être utilisés. Cependant, l'oxygène moléculaire est très intéressant car il possède une cinétique de réduction élevée et ne forme pas de sous-produits [132, 133]. Il a été montré lors d'études précédentes que l'ajout d'un colorant dissous en solution, permet de structurer la couche de ZnO [50, 134]. Deux agents structurants organiques ont été étudiés dans cette thèse : l'éosine Y qui permet de donner une structure nanoporeuse au ZnO et la Rhodamine B dont l'influence sur la structure du ZnO a été étudiée en fonction du potentiel appliqué (Figure II- 4). La morphologie, la taille des cristallites ainsi que leur orientation sont fonction de la nature du colorant ajouté, mais dépendent également de leur concentration, de la température et du potentiel appliqué [49].

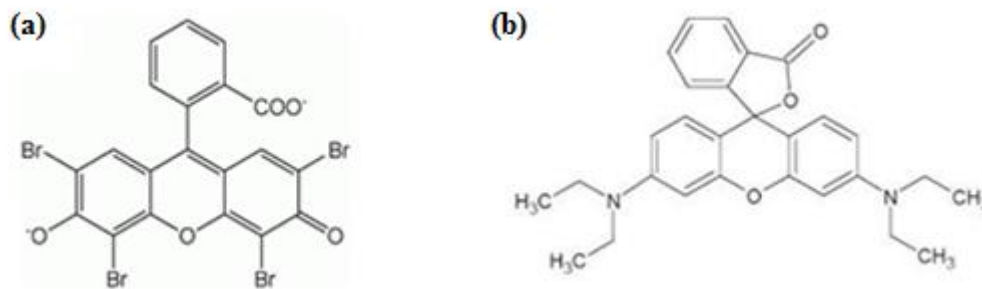


Figure II- 4 : Structure moléculaire de (a) l'éosine Y et (b) la rhodamine B.

Dans cette thèse, les couches de ZnO ont été électrodéposées dans des milieux contenant des électrolytes supports de natures différentes : en milieux chlorés et nitrate. Les différentes espèces du milieu réactionnel ont été introduites dans les concentrations suivantes [50, 134-136] :

En milieu chloré :

- KCl : 0.1 M
- $ZnCl_2$: 5 mM

Ajout ou non d'éosine Y ou Rhodamine B dans le cas de ZnO nanostructuré : 50 μ M. L'agent structurant est injecté dans le milieu à $t=0$ s. La concentration de l'éosine a été déterminée par Pauporté et al. comme étant celle permettant de maximiser la surface spécifique de la structure mésoporeuse [137].

En milieu nitrate :

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: 0.1 M

Dans ce cas, le nitrate de zinc va jouer à la fois le rôle de précurseur oxygéné (par la réduction des nitrates) et source de Zn^{2+} .

À la fin de l'électrodépôt du film de ZnO structuré, celui-ci est transparent au moment de son retrait de la solution puis devient rapidement rouge lorsqu'il est au contact de l'air. Ce changement de couleur est dû à l'oxydation de l'éosine ou de la rhodamine contenue dans les pores du ZnO par l'oxygène ; ce qui permet à ces colorants de retrouver leur état oxydé que l'on peut reconnaître à travers la coloration rouge (*Figure II- 5*) [49].



Figure II- 5 : Photographie du film de ZnO nanoporeux juste après son retrait du milieu réactionnel.

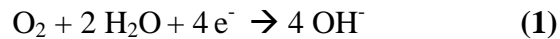
1.2.3. Post-traitement

L'électrodépôt étant effectué à une température de 80 °C, le retour à température ambiante lorsque le film est retiré du bain électrolytique et exposé à l'air provoque un « choc thermique ». Celui-ci se traduit par la formation de profondes craquelures sur le dépôt. Dans le but de minimiser au maximum ce phénomène, après retrait du bain électrochimique, le film est immédiatement introduit dans un bain d'eau préchauffé à 80 °C puis laissé refroidir à température ambiante. Afin que le ZnO structuré puisse être utilisé comme contact de type n dans les cellules solaires à base de pérovskite, il est nécessaire de désorber le colorant contenu dans la structure. Son retrait permet la création de pores. Le matériau contenant le colorant est ainsi introduit dans une solution tampon carbonate basique à pH 10,5 contenant NaHCO_3 et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Lorsque le film est laissé sous lumière ambiante dans la solution basique, le colorant se désorbe de manière très lente pendant plusieurs heures. L'ajout d'une source lumineuse permet d'accélérer de manière considérable le phénomène, le film redevenant transparent en seulement 30 min.

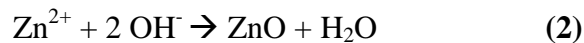
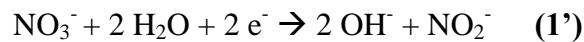
1.3. Mécanisme réactionnel

1.3.1. Sans agent structurant

L'électrodépôt de ZnO est régi par un mécanisme en deux étapes. Lors de la première étape, si le potentiel cathodique appliqué entre les électrodes de travail et de référence est suffisamment élevé en valeur absolue, l'oxygène ou les ions nitrates (en fonction de la nature du milieu) vont être réduits suivant les réactions (1) ou (1') respectivement, à proximité du substrat, formant des ions hydroxydes OH⁻. Cela induit alors une augmentation du pH local au niveau de l'électrode de travail [138]. Provoquant la précipitation des ions Zn²⁺ en hydroxyde de zinc (II) qui se déshydrate par la suite pour donner du ZnO (réaction (2)). La précipitation nécessite de travailler à une température suffisamment élevée supérieure à 55 °C [131, 139].



Ou



Dans le milieu nitrate, les sels Zn(NO₃)₂ jouent deux rôles, celui de précurseur oxygéné et de source de Zn²⁺.

Les *Figure II- 6 et Figure II- 7* présente les voltampérogrammes réalisés sur des surfaces de FTO et de i-ZnO dans les milieux réactionnels suivants :

- KCl (0.1 M) + ZnCl₂ (5 mM) + bullage O₂
- Zn(NO₃)₂ (0.1 M).

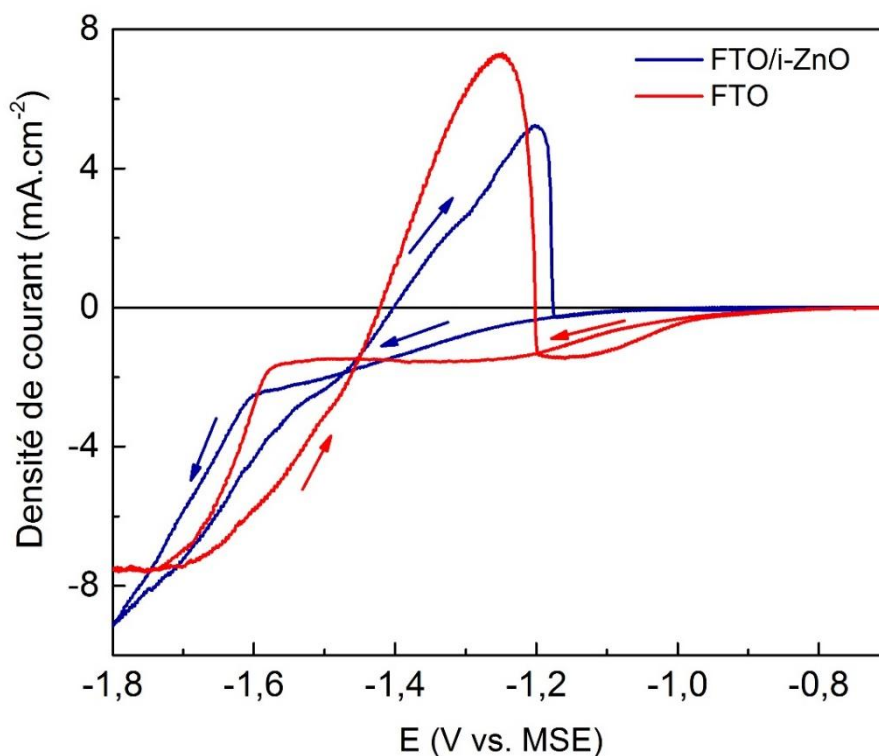
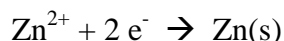


Figure II- 6 : Voltampérogrammes réalisés sur un substrat de FTO (courbe rouge) et FTO/i-ZnO (courbe bleue) dans une solution de KCl + ZnCl₂ saturée en oxygène à 75 °C et enregistrés à 50 mV.s⁻¹.

Nous pouvons observer sur les voltampérogrammes une augmentation du courant cathodique caractéristique de la réduction de l'oxygène à partir d'un potentiel de -0.8V/ESM dans le cas d'un substrat de FTO. Le courant se stabilise ensuite à -1.5 mA.cm⁻² à partir d'un potentiel de -1.2V/ESM, faisant paraître un palier indiquant que la réaction est limitée par la diffusion. Par contre sur une électrode de FTO/i-ZnO le potentiel de réduction de l'oxygène est décalé vers des potentiels plus cathodiques, à -1 V/ESM dans le cas présent. Le courant cathodique augmente jusqu'à un potentiel de -1.5 V/ESM et se stabilise -2.5 mA.cm⁻².

La présence d'une source de zinc dans la solution (ZnCl₂) provoque l'apparition d'un courant cathodique supplémentaire lorsque le potentiel atteint -1,5 V/ESM, caractéristique de la réduction des ions Zn²⁺ en zinc métallique selon la réaction suivante :



Lors du balayage retour, un pic d'oxydation apparaît à -1,3 V/ESM dans le cas du FTO et à -1,2 V/ESM dans le cas du FTO/i-ZnO correspondant à l'oxydation du zinc métallique précédemment formé.



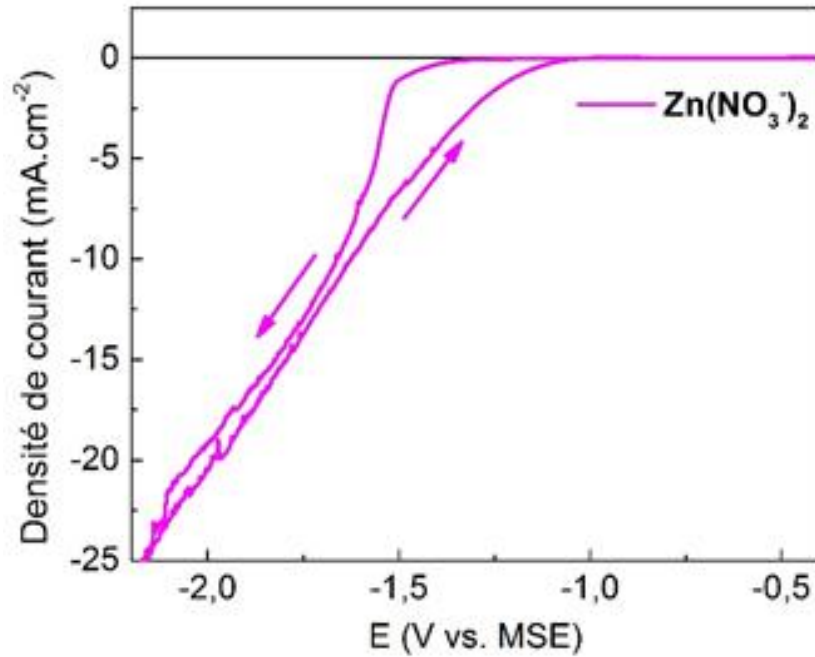
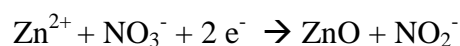


Figure II- 7 : Voltampérogrammes réalisés sur un substrat FTO dans une solution de $Zn(NO_3)_2$ à 75 °C et enregistrés à 50 $mV.s^{-1}$.

En un milieu nitrate (*Figure II- 7*) le dépôt de ZnO ne peut avoir lieu que pour des potentiels inférieurs à -1.2 V/ESM, potentiel à partir duquel les ions nitrates se réduisent. De plus, il a été reporté par Yoshida et al. [140], que la réduction des nitrates requiert la présence des ions Zn^{2+} . Une telle dépendance de la réduction des nitrates mène à considérer une réduction couplée des nitrates et des ions Zn^{2+} comme exprimée ci-dessous :



Enfin, il est aussi possible de noter la disparition de la vague caractéristique de réduction des ions Zn^{2+} en zinc métallique même à des potentiels très cathodiques dans cette solution [140]. Cela justifie donc la disparition du pic d'oxydation attribué à l'oxydation de Zn(s) produit lors du balayage aller, observée dans le cas d'une solution chlorée.

La *Figure II- 8* compare l'évolution des densités de courant et les vitesses de dépôt mesurées au court du temps en fonction du milieu de dépôt lorsque ce dernier est effectué sur un substrat de FTO à un potentiel de -1.4 V/ESM.

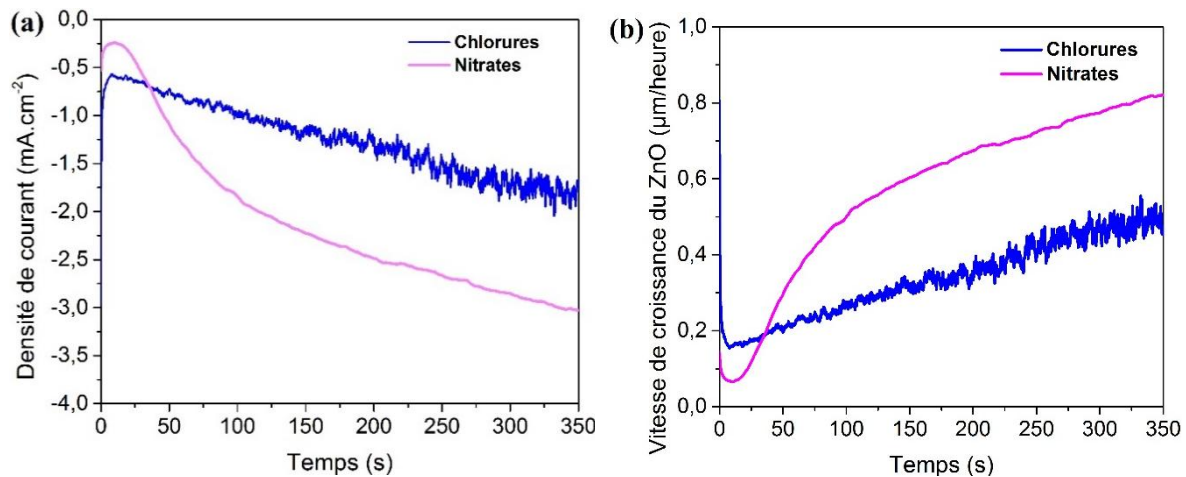


Figure II- 8 : (a) Densité de courant et (b) vitesse de croissance du ZnO en fonction du temps dans un milieu chloré et nitrate lorsque le ZnO est électrodéposé sur un substrat de FTO.

Quelque soit le milieu dans lequel a lieu le dépôt, les chronoampérogrammes présentés sur la *Figure II- 8.a* adoptent la même allure. La densité de courant diminue en valeur absolue durant les premières étapes de la croissance, durant la phase de nucléation, puis augmente. L'allure de la densité de courant est caractéristique d'une croissance tridimensionnelle avec une apparition de nucléis à la surface du substrat qui grossissent puis coalescent. Malgré un potentiel de dépôt fixé à -1.4 V/ESM, les densités de courant sont plus grandes en milieu nitrate ce qui impacte donc sur la vitesse de croissance du ZnO représentée sur la *Figure II- 8.b*. Il faut moins de 2 min pour que la vitesse de croissance atteigne 0.5 μm/heure en milieu nitrate, là où il faut 5 min en milieu chlorure. En effet, celle-ci est plus élevée dans un milieu nitrate puisque la quantité de précurseurs d'oxygène y est plus élevée. Dans un milieu chloré la quantité d'oxygène moléculaire dissous est de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-4} M alors que la quantité de nitrate dans l'électrolyte est beaucoup plus élevée (0.1 M).

1.3.2. Avec agent structurant

La *Figure II- 9* présente des voltampérogrammes réalisés sur un substrat de FTO dans un milieu réactionnel contenant des sels de KCl, de ZnCl₂ et un agent structurant (éosine ou rhodamine).

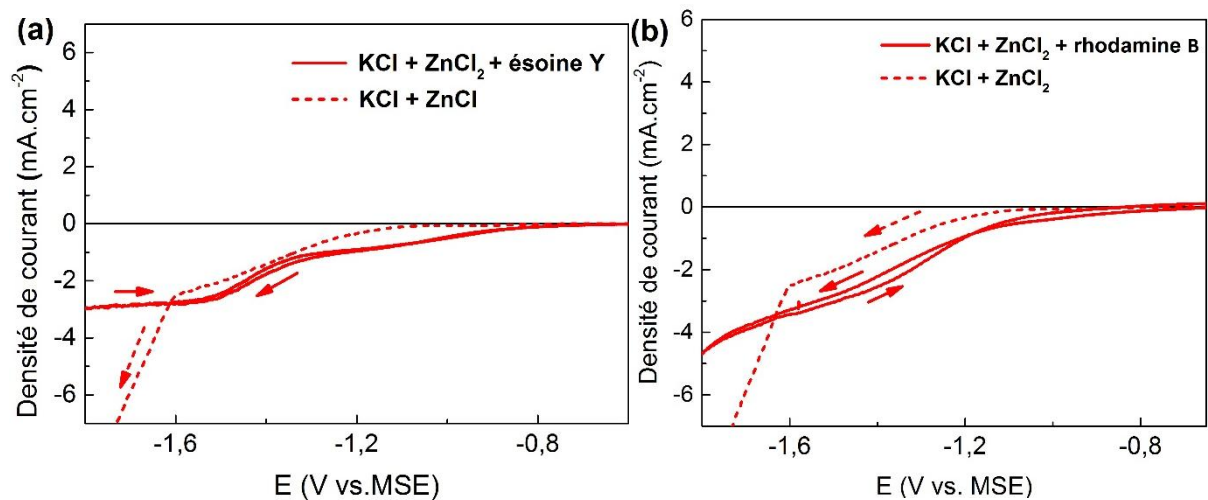


Figure II- 9 : Voltampérogrammes réalisés sur FTO dans une solution de $KCl + ZnCl_2$ (de concentration $0.1 M$ et $0.5 mM$ respectivement) saturée en oxygène à $75\text{ }^\circ C$ mesurés à $50\text{ mV}\cdot s^{-1}$ en présence d'un agent structurant (a) éosine ($50\text{ }\mu M$) et (b) rhodamine ($50\text{ }\mu M$).

En présence d'éosine Y dans le milieu réactionnel (Figure II- 9.a), une nouvelle vague de réduction apparaît à partir de $-1,35\text{ V/ESM}$ caractéristique de la réaction de réduction de l'éosine Y. L'éosine se réduisant de manière réversible à un potentiel de $-1,35\text{ V/ESM}$, est capable de former sous sa forme réduite Y^{2-} des complexes stables avec Zn^{2+} [141, 142]. L'insertion de ces complexes lors de la croissance et leur élimination lors d'un post-traitement permet la croissance d'un film nanoporeux avec une porosité ouverte. Le potentiel appliqué doit être suffisamment négatif pour permettre la réduction de l'éosine Y tout en restant supérieur à -1.5 V/MSE afin d'éviter la formation de zinc métallique par la réduction des ions Zn^{2+} . L'application d'un potentiel de $-1,4\text{ V/ESM}$ permet ainsi de déposer du ZnO de morphologie nanoporeuse. Le ZnO formé dans ces conditions est naturellement dopé n à cause de la présence de défauts intrinsèques (atomes interstitiels de zinc et lacunes d'oxygène), mais également de l'éventuelle insertion d'ions chlorure sur des sites oxygène en provenance de l'électrolyte.

Le remplacement de l'éosine Y par la rhodamine β dans l'électrolyte a été étudié dans le but de synthétiser d'autres types de géométries, avec notamment des pores plus ouverts.. L'ajout de la rhodamine β ne fait pas apparaître de nouvelle vague de réduction sur le voltampérogramme lors du balayage aller (dans le sens des potentiels cathodiques). Dans cette étude, des dépôts de ZnO en présence de rhodamine β ont été effectués à différents potentiels : $-1.1, -1.2, -1.3, -1.4, -1.5$ et -1.6 V/ESM . Il a été expérimentalement constaté que lorsque le potentiel imposé est inférieur à -1.3 V/ESM en valeur absolue, les dépôts sont

transparents à la sortie du bain et le reste malgré une longue exposition à l'air. A ces potentiels la rhodamine ne semble pas s'insérer dans le ZnO électrodéposé. Par contre pour des potentiels supérieurs ou égaux à -1.3 V/ESM en valeur absolue, les dépôts prennent une couleur rose pendant le dépôt.

2. Synthèse et dépôt de la pérovskite

Dans la littérature plusieurs types de dépôt sont décrits, nous avons choisi la technique de dépôt en solution par spin-coating qui reste la méthode la moins coûteuse et est beaucoup plus simple à mettre en œuvre malgré les nombreux paramètres à contrôler. Cette partie présente les méthodes de dépôts de la pérovskite utilisées, sur différents types de substrats ainsi que les différentes étapes correspondant à la préparation des substrats et des solutions. L'étude a été menée avec une seule composition de pérovskite hybride : la pérovskite iodée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Un point important à noter est que toutes les étapes citées ci-dessous ont été réalisées sous atmosphère ambiante. Des paramètres tels que le taux d'humidité ou la température n'ont pas été contrôlés de manière stricte.

2.1. Préparation des substrats

Les dépôts de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ présentés dans cette thèse sont réalisés sur des substrats de ZnO préalablement déposés par les méthodes détaillées ci-dessus. La pérovskite est déposée sur des substrats de type Verre/FTO/i-ZnO compact ou sur des substrats du type verre/FTO/ZnO nanostructuré selon l'architecture visée (plane ou nanostructurée). Le substrat de ZnO est préalablement recuit à 150 °C pendant 30 min. En effet, comme le montre la *Figure II- 10*, un traitement thermique améliore nettement la mouillabilité du ZnO permettant un dépôt sur l'ensemble de la surface du substrat. Le recuit peut être substitué par un traitement UV-ozone pendant 15 min afin d'éliminer les particules organiques à la surface du ZnO. Dans le cas du ZnO électrodéposé, le recuit à 150 °C, a également pour but d'éliminer d'éventuelles traces d'eau restantes après l'étape d'électrodépôt qui a lieu en milieu aqueux. Ces résidus d'eau sont susceptibles d'entraîner la dégradation de la pérovskite et pouvant même empêcher sa formation.

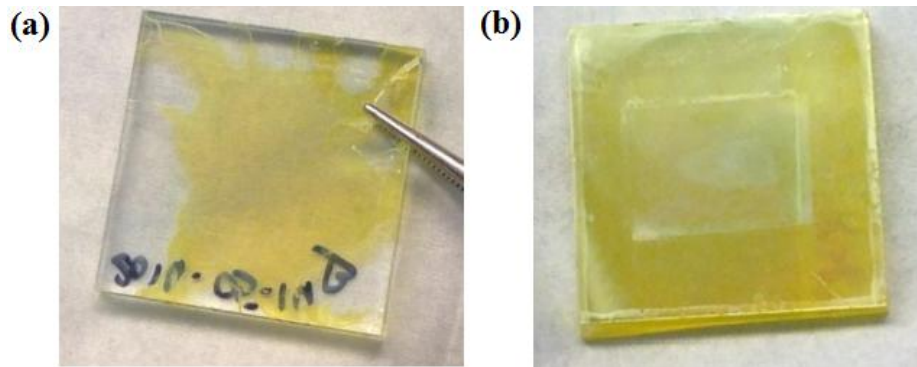


Figure II- 10 : Dépôt de PbI_2 sur un substrat de ZnO (a) non recuit à $150\text{ }^\circ\text{C}$ et sans traitement UV-ozone et (b) avec recuit à $150\text{ }^\circ\text{C}$ ou traitement UV.

Après cette première étape, la température du substrat est abaissée à $70\text{ }^\circ\text{C}$ qui est également celle de la solution afin de permettre la formation d'une couche homogène. Si la différence de température entre le substrat et la solution est trop importante, une évaporation trop rapide du solvant est à craindre.

2.2. Dépôt de la pérovskite en solution

La méthode de dépôt par spin-coating 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. Cependant, de nombreux paramètres sont à prendre en compte pour obtenir un film de bonne qualité, homogène et ayant l'épaisseur souhaitée. Les principaux paramètres qu'il est nécessaire de contrôler sont l'affinité entre le substrat et la solution, les conditions atmosphériques durant le dépôt, le solvant, la concentration de la solution, la vitesse et la durée du spin-coating. La qualité de la surface du substrat en termes de structuration et de mouillabilité est également un critère important puisque la qualité du film en dépend fortement.

2.2.1. *Dépôt en une étape*

La *Figure II- 11* présente le principe du dépôt en une étape. Cette technique est la plus simple à mettre en œuvre pour la croissance de la couche de pérovskite. Dans ce procédé, le réactif organique CH_3NH_3I préalablement synthétisé est mélangé avec le réactif inorganique PbI_2 avec un ratio molaire stœchiométrique (1:1), dans du Diméthylformamide (DMF). Dans cette solution, le DMF peut donner une paire d'électrons permettant de former des adduits de Lewis avec le Pb^{2+} . En effet, le PbI_2 est bien connu pour subir des réactions d'intercalations [143, 144] pendant lesquelles des molécules ayant une activité de base de Lewis, telles que la

pyridine et la méthylamine, peuvent s'intercaler dans sa structure. Le mélange obtenu, de couleur jaune est laissé sous agitation à 60 °C pendant une nuit afin d'obtenir une solution parfaitement homogène. Dans ces conditions un produit intermédiaire clé de couleur jaune se forme, le complexe $(MA^+)_2(PbI_3^-)_2 \cdot DMF_2$ [145]. 100 μ L du mélange PbI_2 : MAI sont alors prélevés et étalés sur le substrat par spin-coating à une vitesse de rotation et une durée données permettant le contrôle de l'épaisseur du film formé. À la fin du dépôt, un film de pérovskite de couleur grise est obtenu. Ce changement de couleur suggère que dans ces conditions de dépôt, la pérovskite se forme pendant l'étape de spin-coating durant laquelle une grande partie du DMF s'évapore. Le film est alors recuit à une certaine température (voir Chapitre IV) afin d'évaporer les traces solvants résiduels et de terminer la cristallisation de la pérovskite. En effet, le complexe formé en solution perd facilement ses molécules de DMF pour produire des cristaux de pérovskite pure sous forme de fibres après un recuit à une température comprise entre 20 et 100 °C [145]. 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. L'optimisation de la température et de la durée de recuit permet de contrôler le recouvrement surfacique et la composition du film de pérovskite.

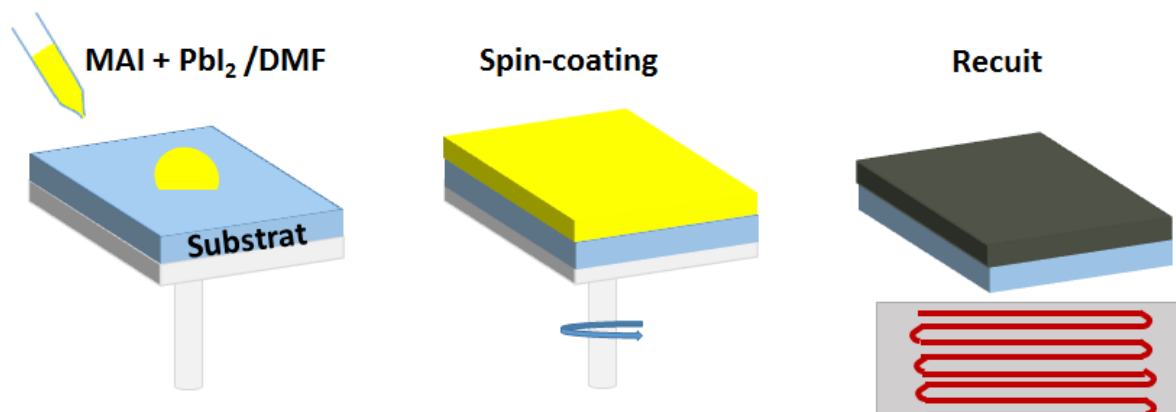


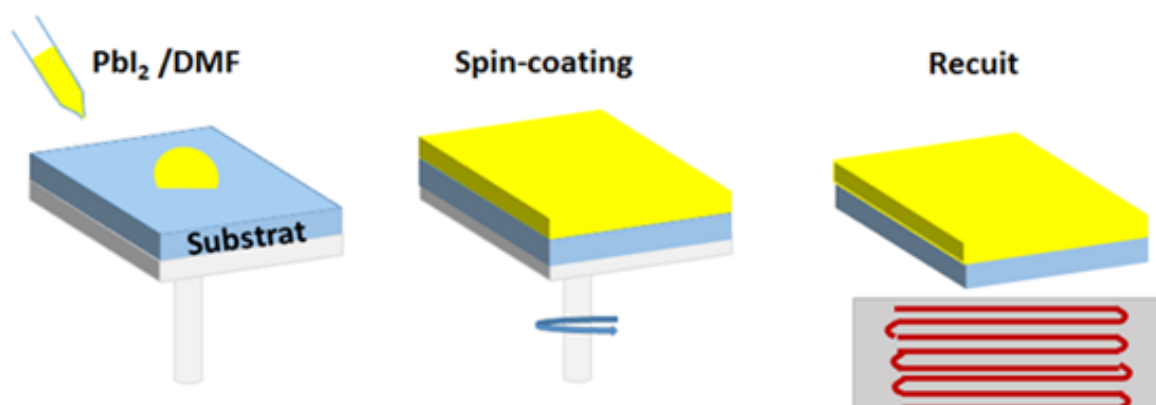
Figure II- 11 : Méthode de dépôt en solution de la pérovskite en une étape.

Le film formé est stable jusqu'à une température d'environ 100 °C, mais pour des températures supérieures à 130 °C une décomposition de la pérovskite en PbI_2 et MAI. De plus à 25 °C sous vapeur de DMF, la couche de pérovskite redevient jaune dans ce cas, c'est l'intermédiaire $(MA^+)_2(PbI_3^-)_2 \cdot DMF_2$ qui se forme et non le PbI_2 [145]. Le DMF va alors jouer le rôle de base en extrayant les molécules acides de MAI en dehors de la structure cristalline formée par PbI_3^- .

2.2.2. Dépôt en deux étapes

Cette technique de dépôt est schématisée sur la *Figure II- 12*, les deux précurseurs ne sont pas mélangés en solution mais déposés l'un après l'autre avec deux procédés de dépôt différents. Ainsi nous avons préparé séparément les solutions des deux précurseurs PbI_2 et MAI. Le PbI_2 est dissous dans du DMF et le MAI dans de l'isopropanol anhydre avec des concentrations massiques respectives de 460 mg/ml et 10 mg/ml.

Première étape



Seconde étape:

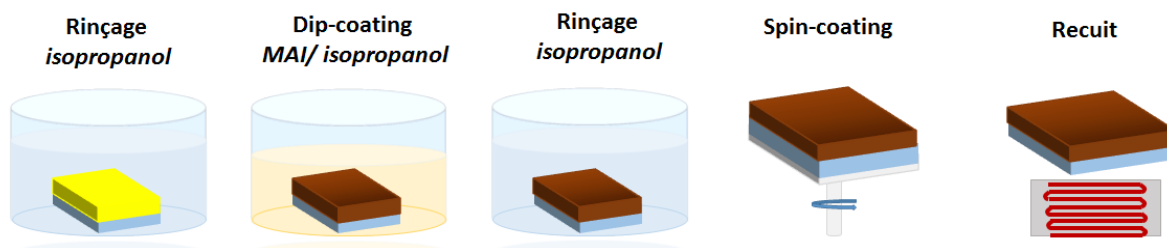


Figure II- 12 : Méthode de dépôt en solution de la pérovskite en deux étapes.

Au cours de la première étape, un film de PbI_2 de couleur jaune est déposé par spin-coating sur le substrat. La vitesse et la durée de rotation du spin-coater permettent de contrôler l'épaisseur du film de PbI_2 donc également celle du film de pérovskite. Le film est alors recuit à $70\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 50 min afin d'assurer une évaporation complète du DMF afin d'éviter toute dégradation de la pérovskite par la suite [146]. Après cette étape, le PbI_2 étant insoluble dans l'isopropanol anhydre, le substrat ZnO/PbI_2 est immergé dans ce solvant pendant 15 secondes afin d'éliminer l'air restant éventuellement dans les pores. La pérovskite se forme ensuite lors d'un trempage (dip-coating) dans la solution $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{isopropanol}$. Contrairement à la

technique de dépôt en une étape, le DMF résiduel dans le film de PbI_2 n'intervient pas dans le mécanisme puisque celui-ci est extrait par l'isopropanol présent dans la solution de MAI dans lequel il est soluble. Le PbI_2 réagit avec l'ion I^- présent dans le sel de MAI qui se comporte en tant que donneur d'électrons. Cette réaction forme alors le produit PbI_3^- qui va réagir avec le cation organique CH_3NH_3^+ pour former $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [147]. Cette réaction requiert en effet une plus faible énergie que la dissociation de PbI_3^- en PbI_2 [146, 148]. La pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ de couleur rouge brique se forme très rapidement en quelques secondes mais il faut quelques minutes pour que la conversion du PbI_2 en pérovskite soit totale. Afin d'éliminer l'excès de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ n'ayant pas réagi avec le PbI_2 , le film de pérovskite est rincé dans une solution d'isopropanol anhydre. Il a été démontré que la présence d'un excès de MAI dans le film est nuisible à la stabilité du film de pérovskite formé. Le MAI est en effet capable d'absorber l'humidité pour former le dihydrate $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est un matériau cristallin relativement stable [149]. Cela se traduit par un élargissement du gap et un changement de morphologie. Finalement, une étape de spin-coating à 4000 rpm pendant 30 secondes permet de sécher le film qui est ensuite recuit à 70°C pendant 50 min. Ce traitement thermique permet une cristallisation rapide de la pérovskite ainsi que l'évaporation des solvants.

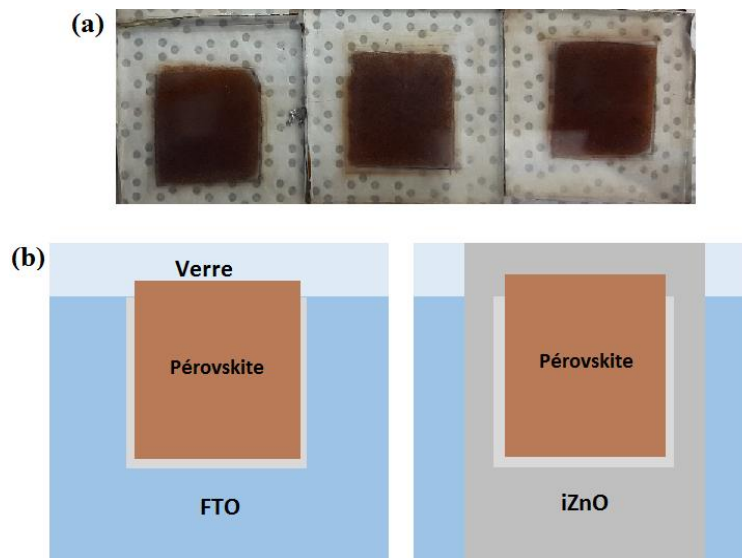


Figure II- 13 : (a) Photographie de dépôts de pérovskite et (b) schéma représentant la délimitation de surface sur laquelle est déposée le film de pérovskite.

Comparée à la méthode de dépôt en une étape, celle-ci permet un meilleur contrôle de la morphologie et de la cristallinité de la pérovskite. La couche de pérovskite obtenue est plus compacte, uniforme et recouvre toute la surface du substrat. De plus, dans le cas d'une

architecture nanostructurée, elle offre un meilleur remplissage des pores du ZnO nanoporeux par le PbI_2 . Par contre en termes de reproductibilité, la méthode en une étape semble plus performante du fait du nombre réduit de paramètres à contrôler.

3. Préparation du spiro-OMETAD

3.1. Méthode de dépôt

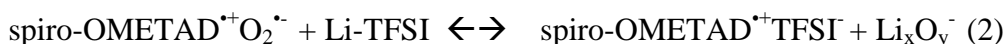
Comme la pérovskite, le spiro-OMETAD est déposé à partir d'une solution par spin-coating. Le choix du solvant dans lequel est dissous ce matériau est critique, car ce dernier doit répondre à différents critères. En effet, le spiro-OMETAD étant directement déposé sur le film de pérovskite, le solvant choisi doit être inoffensif pour ce composé. Il 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, le spiro-OMETAD est dissous dans du chlorobenzène à une concentration de 72 mg/ml. Afin d'améliorer ses propriétés électriques de la couche finale, il est nécessaire d'ajouter des additifs, ainsi 28.5 μL d'une solution de 4-TBP et 17.5 μL d'une solution de Li-TFSI (520 mg/ml dans l'acétonitrile) sont dissous dans la solution. Ce transporteur de trous étant assez instable, la solution est préparée juste avant le dépôt et est laissée sous agitation à température ambiante. La solution est ensuite déposée sur le film de pérovskite par spin-coating à 4000 rpm pendant 30 s durant lequel le chlorobenzène s'évapore. Le spiro-OMETAD dans les cellules solaires à base de pérovskite joue le rôle à la fois de couche d'extraction de trous 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 [150]. Les additifs tels que le Li-TFSI joue 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 [150-155].

3.2. Impact du Li-TFSI sur le spiro-OMETAD

Les ions lithium réagissent avec le spiro-OMETAD et l'oxygène de l'air afin de l'oxyder alors que le large anion TFSI stabilise le spiro-OMETAD⁺ formé [150-154, 156]. Dans la littérature, Abate et al. proposent un mécanisme en deux étapes pour la génération du spiro-OMETAD⁺ avec l'assistance des additifs Li-TFSI. Dans la première étape, un équilibre

s'établit entre le spiro-OMETAD, l'oxygène et le spiro-OMETAD oxydé. Cet équilibre est déplacé dans le sens de l'oxydation du spiro-OMETAD par l'ajout de Li-TFSI puisque le radical superoxyde O_2^- réagit avec Li^+ pour former Li_2O et Li_2O_2 ce qui génère finalement le spiro-OMETAD⁺TFSI⁻ [150].

Le mécanisme proposé s'écrit :



L'illumination joue également un rôle clé dans l'amélioration des performances des cellules solaires. Meng et al. ont montré qu'il était possible de générer du spiro-OMETAD à l'état oxydé avec seulement la présence de O_2 et d'une source lumineuse. Le Li-TFSI n'est pas strictement nécessaire, mais sa présence permet toutefois de faciliter la réaction d'oxydation [157].

Afin de déterminer l'impact du dopant sur les propriétés optiques du spiro-OMETAD, différentes solutions de ce transporteur de trous ont été préparées avec ajout de différentes quantités de Li-TFSI. Les spectres d'absorption obtenus pour des films de spiro-OMETAD dopés ou non et déposés sur un substrat de i-ZnO sont présentés sur la *Figure II- 14*. Une première mesure d'absorption a été effectuée juste après le dépôt du film et une seconde mesure, 24 heures plus tard après un stockage à l'air et à la lumière ambiante.

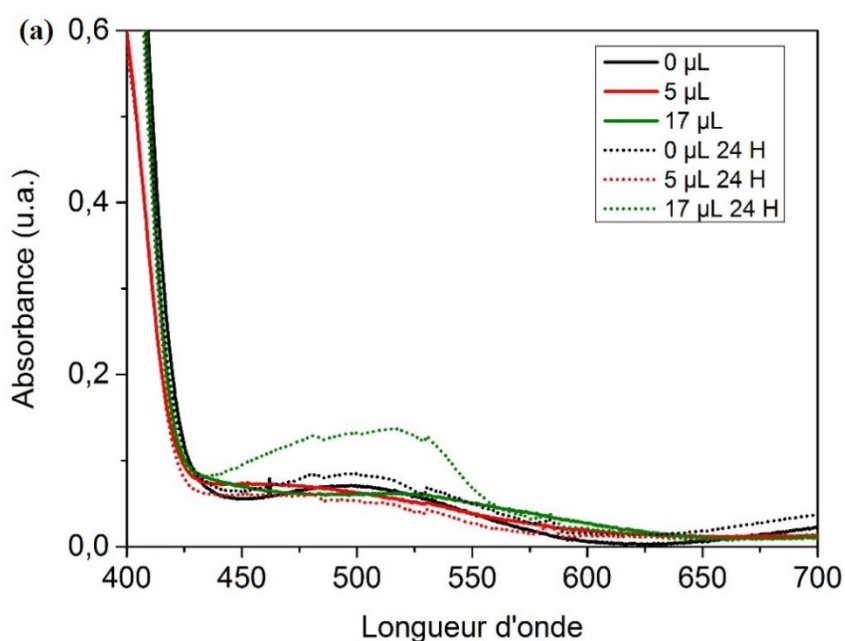
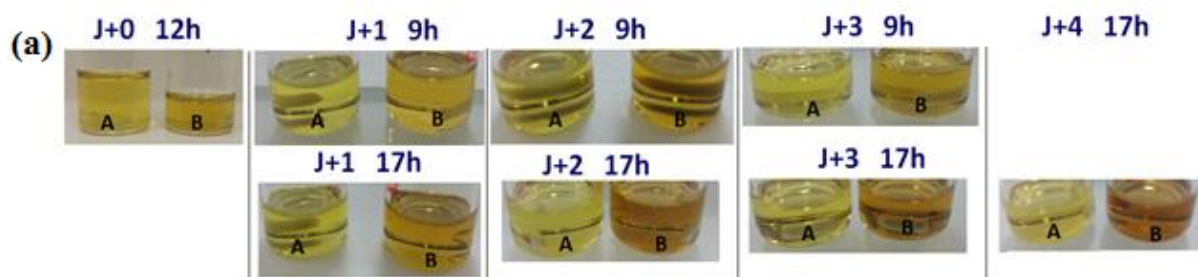




Figure II- 14 : (a) Spectre d'absorption de films de spiro-OMETAD avec ajout de 0, 5 et 17 μL d'une solution de Li-TFSI (520 mg/ml dans l'acétonitrile) obtenu juste après le dépôt et 24 heures après stockage en milieu ambiant et (b) aspect du film avec 0 μL (à droite) et 17 μL (à gauche) 24 heures après le dépôt des films.

D'après la *Figure II- 14.b*, il n'y a aucune différence en termes d'absorption à l'instant initial entre les films. Par contre au bout de 24 heures, un pic d'absorption à 500 nm apparaît pour les films les plus concentrés en Li-TFSI, caractéristique de l'apparition de la forme oxydée du spiro-OMETAD qui apparaît de couleur rose sur le substrat. Ce pic d'absorption n'est pas visible sur les spectres des films de spiro-OMETAD dopés avec une plus faible quantité de Li-TFSI ou non dopé. Pour que le spiro-OMETAD puisse être oxydé de manière efficace, il est donc nécessaire d'ajouter un certain seuil de Li-TFSI (17 μL) avec exposition à l'air pendant une durée suffisante, ici 24 heures. L'apparition de la forme oxydée du spiro-OMETAD est également visible en solution et se traduit par une coloration. Pour illustrer ce phénomène la *Figure II- 15* présente l'évolution en fonction du temps de l'aspect et la transmission de deux solutions de spiro-OMETAD de concentration 72 mg/ml sans additifs (solution A) et avec ajout d'additifs (solution B). Dans la solution B, il a été ajouté 17 μL d'une solution mère de Li-TFSI dans l'acétonitrile (520 mg/ml).



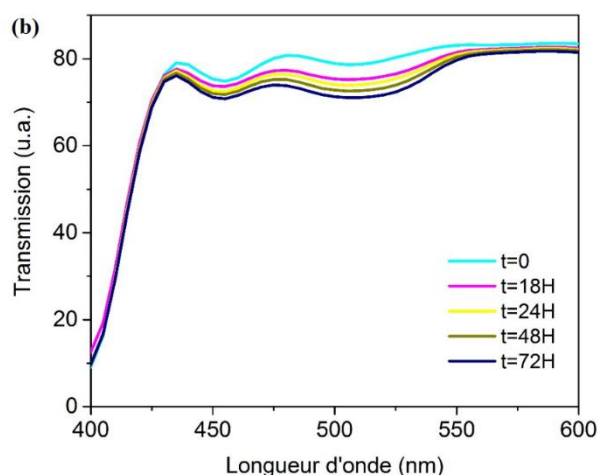


Figure II- 15 : (a) Photographies de l'évolution de la coloration de solutions de spiro-OMETAD en fonctions du temps prises le matin (9 h) après un stockage durant la nuit à l'obscurité et en fin d'après-midi (17 h) après un stockage à la lumière ambiante. La solution A ne contient pas d'additifs et la solution B contient 17 μL de Li-TFSI. (b) Spectre de transmission d'un de spiro-OMETAD à une concentration de 72 mg/ml dans le chlorobenzène dopé avec 17 μL de Li-TFSI au cours du temps et avec une exposition à l'air ambiant.

Aucun changement n'est observable pour la solution A contrairement à la solution B qui devient de plus en plus foncée avec le temps, avec une diminution de la transmission de la solution vers 520 nm. Le changement de couleur de cette dernière est plus prononcé en fin de journée après exposition à la lumière ambiante. Il est aussi possible d'observer une légère décoloration de la solution après un stockage durant la nuit suggérant une réversibilité partielle de l'oxydation du Spiro-OMETAD (entre J+2 soir et J+3 matin). Cette analyse de la coloration montre que sans ajout de Li-TFSI, le spiro-OMETAD s'oxyde très difficilement ou même pas du tout. Par contre, l'ajout de 17 μL de Li-TFSI permet une oxydation rapide du spiro-OMETAD en présence de lumière.

4. Dépôt du contact métallique

Le contact métallique permettant de collecter les trous est une couche d'or déposée par évaporation. Le principe repose sur l'évaporation d'un métal qui une fois sous sa forme gazeuse va se propager jusqu'au substrat où il se déposera. Mais pour ce faire, le procédé nécessite un vide très poussé, proche de 10 Pa, et d'être alimenté par une ligne à haute tension qui permet de faire circuler un ampérage élevé dans un filament. En s'échauffant, le filament va faire fondre l'élément métallique contenu dans un creuset placé au-dessus jusqu'à ce que le métal commence à s'évaporer.

Le contrôle du dépôt est rendu très précis avec l'utilisation d'une micro-balance à quartz qui renseigne sur l'épaisseur du film déposé et sur la vitesse de dépôt. Cette dernière est fonction de l'ampérage imposé au filament et varie selon le métal déposé. Ainsi, pour un dépôt de 100 nm d'or la vitesse de dépôt est fixée à 0.5 nm/s. Bien que le procédé semble long, cette méthode de dépôt permet d'obtenir des films homogènes de très bonne qualité. L'évaporation est réalisée à travers un masque permettant de délimiter une surface active de 0.16 cm² comme présenté sur *Figure II- 16*.

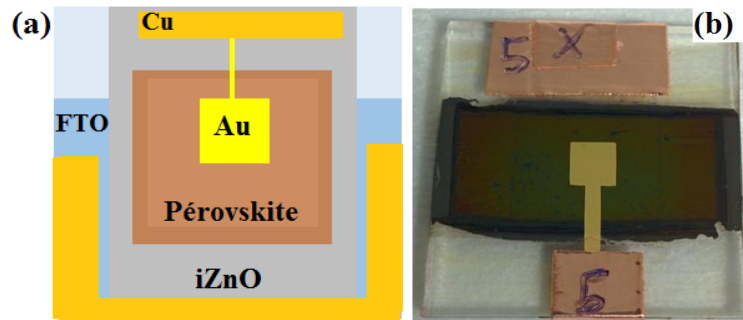


Figure II- 16 : (a) Schéma et (b) photographie d'une cellule complète.

Chapitre III. Étude morphologique et structurale de la couche de ZnO

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les propriétés morphologiques, structurales et optiques d'une couche de ZnO plane et nanostructurée qui sera ensuite intégrée comme couche d'extraction d'électrons dans des cellules solaires à base de pérovskites. La première partie de cette étude présente les caractéristiques d'une couche compacte de ZnO déposée d'une part par pulvérisation cathodique et d'autre part par voie électrochimique. Ensuite, dans la seconde partie sont détaillées les propriétés de deux types de films de ZnO structurés déposés par voie électrochimique à l'aide de deux agents structurants : l'éosine Y et la rhodamine β .

1. ZnO comme couche bloqueuse de trous : comparaison entre la pulvérisation cathodique et l'électrodépôt

1.1. Introduction

La couche compacte de ZnO joue un rôle très important dans les cellules solaires à base de pérovskite. Elle permet en effet d'assurer de manière efficace l'extraction des électrons et leur transport vers l'électrode conductrice tout en bloquant le passage des trous créés au sein de la pérovskite sous illumination. De ce fait, l'étude de cette couche nécessite une attention particulière, car vont en dépendre à la fois les propriétés morphologiques et structurales des autres couches, mais aussi les performances de la cellule finale. Cette partie est donc consacrée à l'optimisation de la couche compacte de ZnO afin qu'elle réponde aux exigences des cellules solaires à base de pérovskite. En effet, les propriétés de surface, la morphologie et la structure de cette couche jouent un rôle clé dans l'amélioration des performances des cellules solaires pérovskites.

En tant que couche bloqueuse de trous, la couche compacte de ZnO doit former un film couvrant la surface du substrat et être suffisamment épaisse afin d'éviter les recombinaisons qui peuvent se créer entre le transporteur de trous et le FTO. Cependant, un film trop épais s'accompagnera d'une augmentation de la résistance série de la cellule. Un équilibre doit donc être trouvé. Pour cela, différents paramètres sont considérés lors de cette étude, à savoir la technique de dépôt (pulvérisation cathodique ou électrochimie), l'épaisseur de la couche et le milieu de dépôt.

Durant ces travaux de thèse, les dépôts de la pérovskite hybride ont tout d'abord été effectués sur une couche de ZnO compacte déposée par pulvérisation cathodique dans le but d'obtenir des cellules solaires pérovskites dans une architecture plane. Afin d'étudier les propriétés de

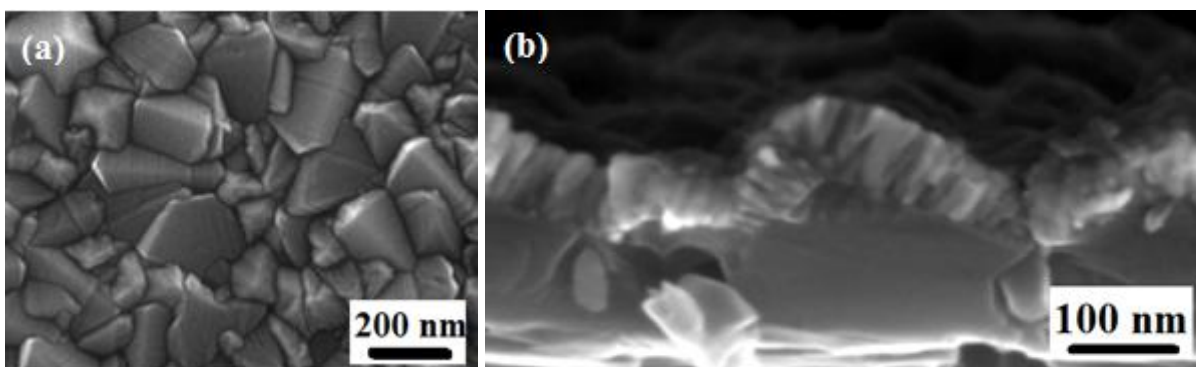
la pérovskite et les performances des cellules associées, il est nécessaire que les propriétés optoélectroniques de la couche de ZnO compacte soient parfaitement contrôlées en termes de structure, de morphologie et d'épaisseur. Pour une telle étude, la technique de dépôt par pulvérisation cathodique est intéressante afin de produire de manière reproductible des couches de contact de bonne qualité. Deux types de ZnO compacts déposés par pulvérisation cathodique ont été étudiés : le ZnO intrinsèque (i-ZnO) et le ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al). Pour ce dernier les taux de dopage et les mobilités atteints sont de l'ordre de $5.10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $20.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement avec une résistivité de $5.8 \times 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Une comparaison entre ces deux matériaux est réalisée dans une première partie.

L'objectif principal étant de produire des cellules solaires à bas coûts, dans une seconde partie de ce chapitre, nous présentons l'étude du dépôt de la couche compacte de ZnO par voie électrochimique effectuée dans deux milieux différents ; en milieu nitrate et milieu chloré. Au laboratoire, des études ont permis d'identifier le chlore comme dopant dans le ZnO. Son introduction dans la maille à partir d'un milieu chloré a permis d'obtenir des taux de dopage de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Au contraire, un milieu nitrate permet de déposer des matériaux non dopés extrinsèquement [92, 174]. Les dépôts par voie électrochimique ont été effectués soit directement sur un substrat de FTO ou soit sur un film de i-ZnO préalablement déposé par pulvérisation cathodique.

1.2. Propriétés des films de ZnO

1.2.1. Morphologie

La *Figure III- 1* présente les images MEB d'un substrat de FTO seul et d'une couche de FTO couverte de ZnO déposé par pulvérisation cathodique.



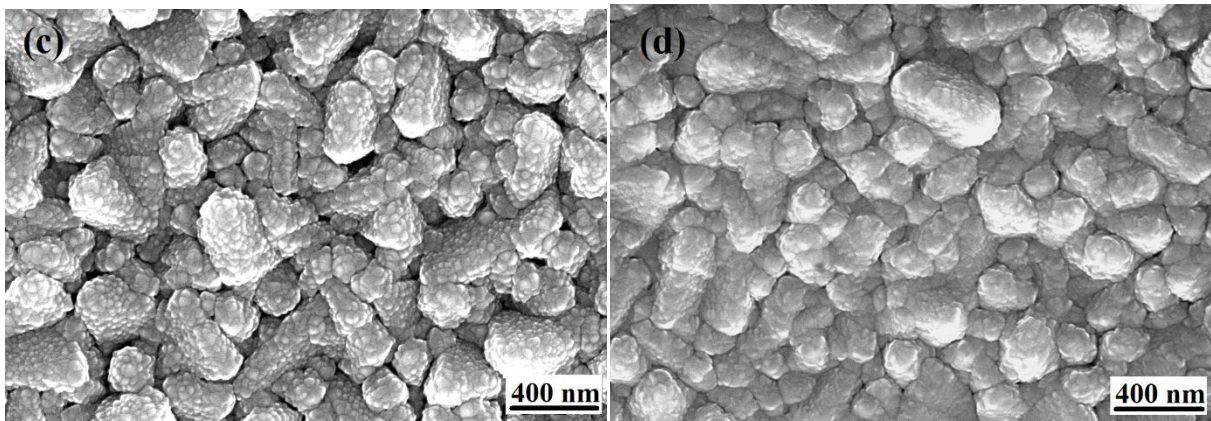


Figure III- 1 : Images MEB (a) vue de surface du substrat de FTO, (b) vue transverse et (c) de surface du film de i-ZnO pulvérisé cathodiquement, (d) vue de surface du film de ZnO:Al pulvérisé cathodiquement.

Le ZnO intrinsèque et le ZnO:Al déposés par pulvérisation cathodique forment un dépôt enrobant la surface du FTO et suit la rugosité de ce dernier avec une taille moyenne apparente des grains de 100 nm. Il est à noter que le substrat FTO/verre utilisé dans cette étude est composé de grains en forme de pyramides présentant une rugosité élevée. La couche de ZnO couvre parfaitement la surface et est très homogène ce qui est absolument requis pour son intégration dans un dispositif solaire.

La *Figure III- 2* présente les images MEB d'un substrat de FTO recouvert de ZnO électrodéposé dans les deux milieux testés. Dans le cas du dépôt par voie électrochimique, l'épaisseur de la couche de ZnO est maîtrisée à partir de la quantité de charge échangée entre les deux électrodes. La quantité de charge imposée ici est de 1.5 C.cm^{-2} correspondant à une épaisseur théorique de 130 nm. Les dépôts sont effectués dans les conditions détaillées dans le chapitre II.

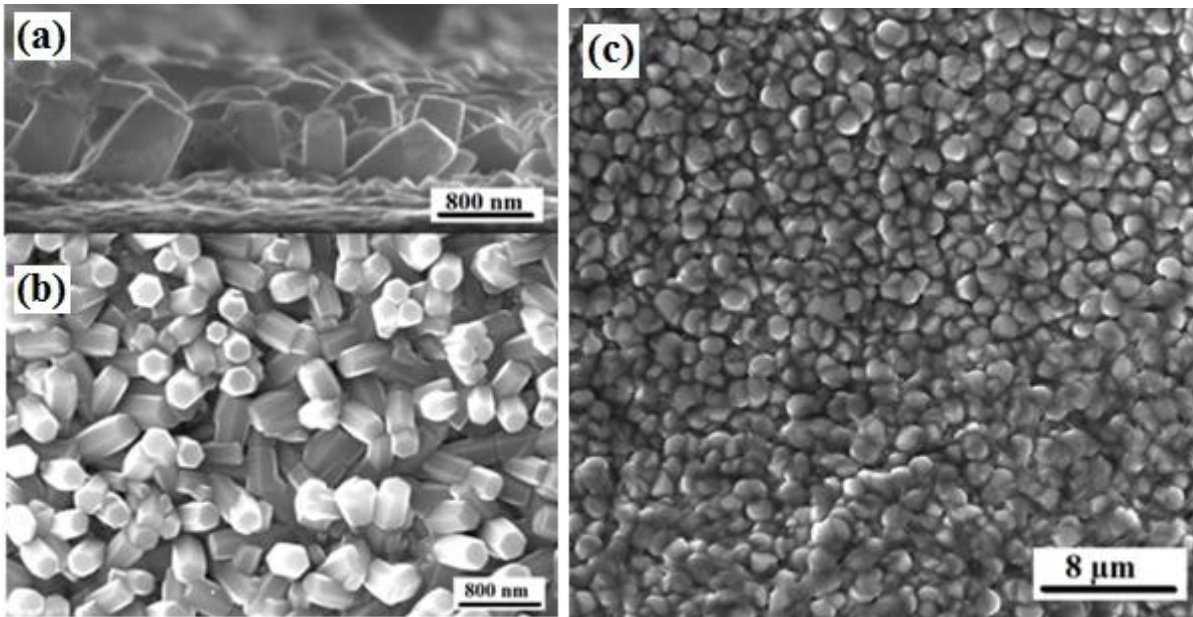


Figure III- 2 : Images MEB (a) vue transverse et (b) vue de surface d'un film de ZnO électrodéposé en milieu chloré et (c) vue de surface d'un film de ZnO électrodéposé en milieu nitrate.

Le ZnO déposé par voie électrochimique présente une morphologie très différente. Dans un milieu chloré, le ZnO se dépose sous forme de grains hexagonaux de 200 nm de diamètre et de 800 nm de longueur et dont la croissance se fait dans toutes les directions. Dans ce milieu, le film de ZnO formé sur le substrat de FTO n'est pas compact. Dans le cas des cellules solaires pérovskites, les espaces vides entre les grains peuvent provoquer la mise en contact direct de la pérovskite avec le FTO, source possible de recombinaisons. En milieu nitrate, une morphologie de ZnO beaucoup plus compacte est obtenue avec une taille apparente de grains de l'ordre de 1 μm (*Figure III- 2.c*).

1.2.2. Propriétés structurales

La *Figure III- 3* compare les diagrammes de diffraction de rayons X effectués sur des films de ZnO déposés par pulvérisation cathodique et par électrochimie.

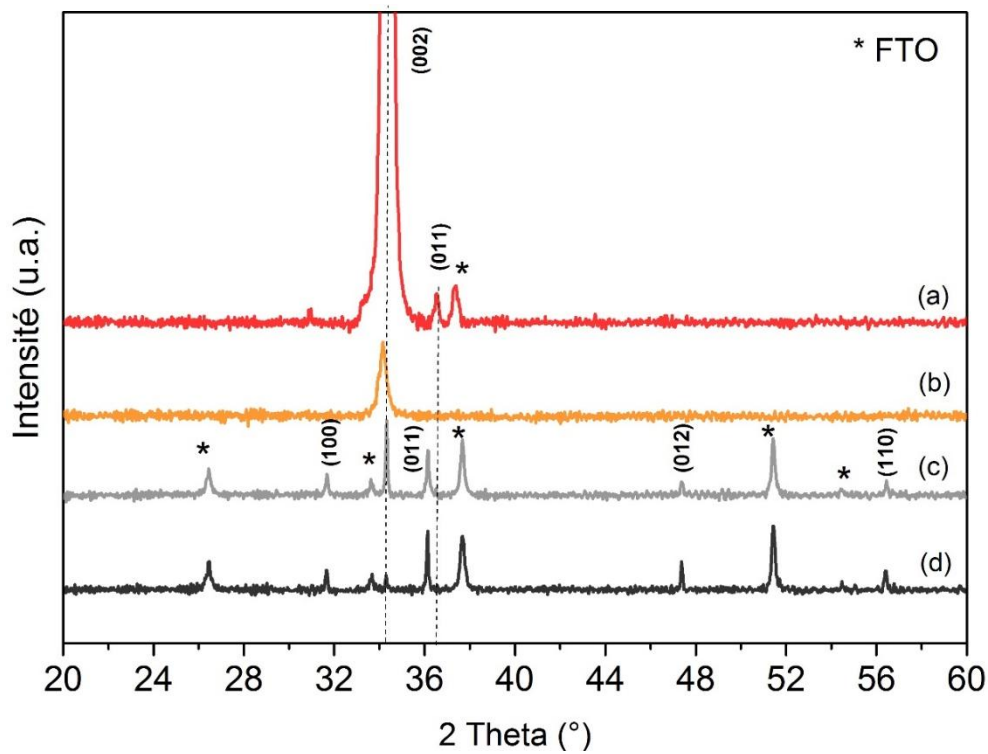


Figure III- 3 : DRX sur (a) verre/ZnO:Al (300 nm), (b) verre/i-ZnO (43 nm), le ZnO étant déposé par pulvérisation cathodique et sur verre/FTO/ZnO, le ZnO étant électrodéposé dans un milieu (c) nitrate et (d) chloré.

Dans le cas du ZnO déposé par pulvérisation cathodique, les cristallites présentent une orientation préférentielle suivant l'axe c de la structure würtzite avec un pic principal apparaissant à $2\theta = 34.37^\circ$ correspondant à la diffraction provenant des plans (002). Il est également possible d'observer l'apparition d'un pic supplémentaire de faible intensité pour le ZnO:Al caractéristique des plans (011) situé à $2\theta = 36.53^\circ$. Lorsque le film de ZnO est électrodéposé, de nouveaux pics apparaissent à $2\theta = 31.65^\circ$, 47.40° et 56.40° caractéristiques des plans (010), (012) et (110) respectivement. Dans un milieu chloré, la direction préférentielle de croissance change et se fait suivant l'axe (011). Le ZnO est orienté, mais moins que dans le cas du ZnO pulvérisé cathodiquement.

Par comparaison avec la fiche JCPDS n° 96-230-0113 obtenue à partir d'un diagramme des poudres (ANNEXE), sur laquelle toutes les orientations du ZnO sont représentées, un coefficient de texturation peut être calculé pour chacun des films de ZnO présentés à partir de la formule suivante :

$$C_{hkl} = \frac{I_{pic}}{I_{attendu}}$$

Avec

I : intensité du pic considéré par rapport à celle du pic principal en %.

Les valeurs calculées sont données ci-dessous :

ZnO	hkl	C _{hkl}
ZnO pulvérisé	(002)	1.48
ZnO-ED nitrate	(002)	1.19
ZnO-ED chloré	(011)	1.11

Le coefficient de texturation étant supérieur à 1, le ZnO est orienté quelque soit la technique et le milieu de dépôt, mais celui déposé par pulvérisation possède une texturation plus marquée que les deux autres. En utilisant le pic principal (002) pour le i-ZnO, le ZnO:Al déposé par pulvérisation cathodique et le ZnO électrodéposé en milieu nitrate et le pic (011) pour le ZnO électrodéposé en milieu chloré, la taille des cristallites est calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer :

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

Avec

K : facteur de forme (0.9)

λ : longueur d'onde des rayons X (0.1541 nm pour le Cu)

β : largeur totale à mi-hauteur en radians

θ l'angle de Bragg, et D est taille moyenne des cristaux.

Une taille moyenne de cristallites de 94 nm est obtenue pour le i-ZnO et le ZnO:Al pulvérisés cathodiquement. Cette valeur est proche de la taille apparente des grains observés au MEB, montrant la bonne qualité cristalline du ZnO déposé par pulvérisation cathodique. Le dopage par l'aluminium n'a pas d'impact sur la structure du ZnO et ni sur sa morphologie. Le ZnO électrodéposé présente des tailles de cristallites de l'ordre de 69 nm dans un milieu nitrates et de 130 nm dans le milieu chloré.

1.2.3. Propriétés optiques

D'après les observations précédentes, la morphologie du ZnO électrodéposé sur FTO n'est pas adéquate pour être utilisé tel quel pour des couches collectrices d'électrons dans les cellules solaires pérovskites. Nous nous sommes donc focalisés sur le ZnO déposé par pulvérisation cathodique, qui forme une couche plane et parfaitement couvrante.

Les courbes de transmissions des empilements verre/FTO/i-ZnO et verre/FTO/ZnO:Al sont présentées sur la *Figure III- 4* pour des épaisseurs allant de 25 à 150 nm.

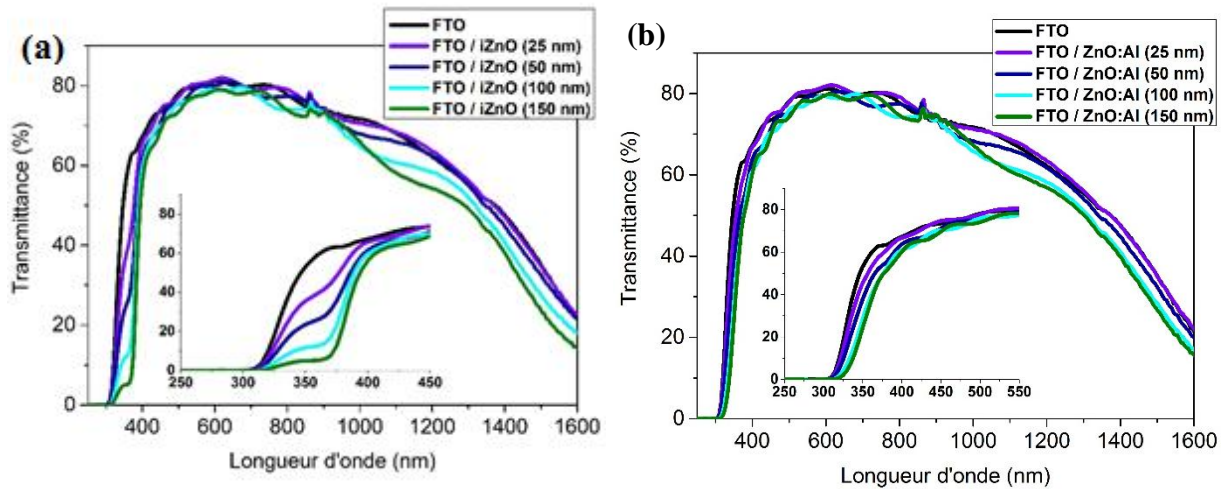


Figure III- 4 : Spectres de transmission des empilements (a) Verre/FTO/i-ZnO et du (b) Verre/FTO/ZnO:Al déposés par pulvérisation cathodique sur du FTO pour différentes épaisseurs de ZnO.

On peut observer sur les courbes de transmission la présence de deux fronts d'absorptions situées entre 300 et 400 nm : l'une due au FTO et l'autre due au ZnO. Cette dernière devient de plus en plus marquée lorsque l'on augmente l'épaisseur du film de ZnO. L'empilement verre/FTO/ZnO présente une transparence comprise entre 60 et 80 % dans le domaine du visible compris entre 400 et 800 nm et cela indépendamment de l'épaisseur de i-ZnO ou de ZnO:Al. Cette propriété de transparence dans le visible fait du ZnO un substrat intéressant pour l'application visée. L'augmentation du taux de dopage du matériau ne diminue pas sa transparence dans le visible, mais induit un décalage du front d'absorption vers des énergies plus grandes. Le ZnO:Al absorbe en effet à des longueurs d'ondes plus faibles que le i-ZnO, ce composé est dégénéré, la forte concentration de dopants dans le matériau provoque l'occupation d'une partie de la bande de conduction par les électrons libres. Le front d'absorption est donc décalé vers des énergies plus élevées.

Dans le domaine des ultraviolets (< 400 nm), les spectres d'absorption présentent une forte absorption correspondante à l'absorption fondamentale. L'absorption augmente avec l'épaisseur du film de i-ZnO, ce qui est plus difficile à observer dans le cas du ZnO:Al du fait qu'il possède un gap proche de celui du FTO. De plus, on peut constater un décalage du seuil d'absorption du ZnO vers les basses énergies avec l'augmentation du taux de dopage. Ce décalage est dû à l'augmentation de la concentration de porteurs libres dans le matériau, il s'agit de l'effet Moss-Burstein. En effet, lorsque le matériau est fortement dopé, les électrons

libres occupent des états dans la bande de conduction ; le semi-conducteur étant dégénéré, celui-ci devient conducteur. Pour être absorbé, un photon devra avoir une énergie supérieure au band gap, ce qui se traduit par un décalage du gap apparent en transmission. Par contre, la variation du gap avec l'épaisseur du film n'est pas appréciable.

Dans le domaine des infrarouges, l'absorption est due à la présence de porteurs libres dans le FTO et le ZnO:Al qui sont des semi-conducteurs dégénérés.

À titre indicatif, la *Figure III- 5* présente les spectres de transmission de films de i-ZnO et de ZnO:Al corrigés de l'absorption du substrat verre/FTO. Le ZnO, qu'il soit dopé ou non présente une forte transmission supérieure à 90 % dans le domaine du visible et quelque soit l'épaisseur. Cette propriété du ZnO en fait un matériau adéquat à l'utilisation en tant que collecteur d'électrons dans les cellules solaires.

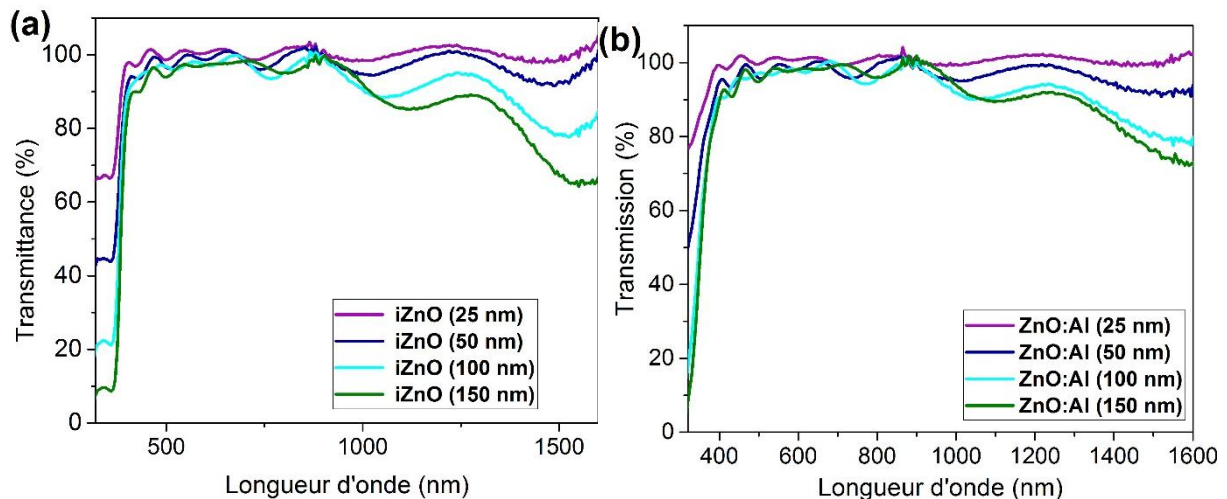


Figure III- 5 : Spectres de transmission de films de (a) i-ZnO et (b) ZnO:Al déposés par pulvérisation cathodique pour différentes épaisseurs.

La valeur du gap est estimée à partir du seuil fondamental d'absorption du film pour un gap direct. La *Figure III- 6* représente les tracés $(\ln(T*hv))^2$ vs. $h\nu$ pour les films de i-ZnO et de ZnO:Al établis à partir des spectres de transmission. Les valeurs des gaps sont calculées à partir de ces courbes et sont estimées à 3.21 eV pour le i-ZnO et 3.7 eV pour le ZnO:Al (pour une épaisseur de 150 nm).

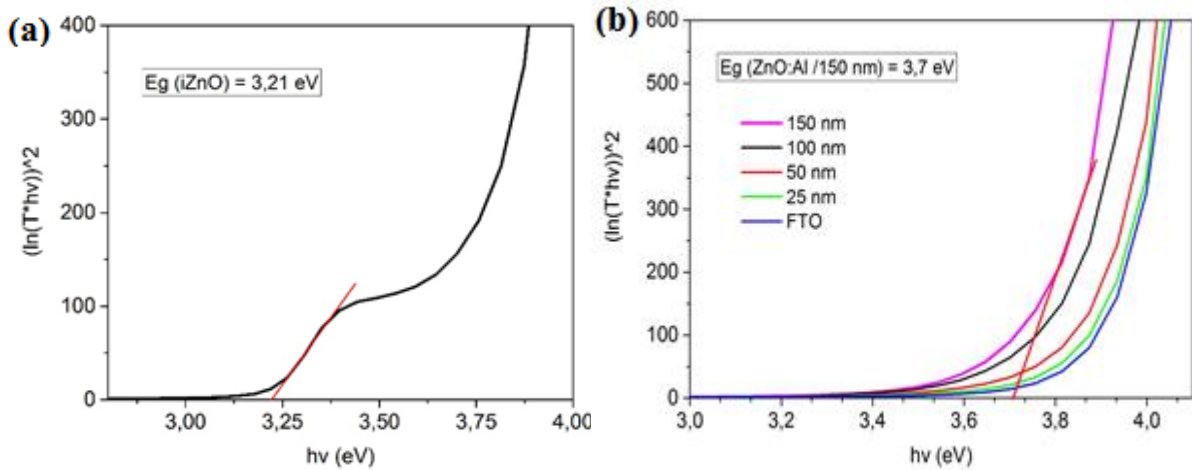


Figure III- 6 : Détermination du gap du (a) i-ZnO et du (b) ZnO:Al.

2. Structuration du ZnO

2.1. Introduction

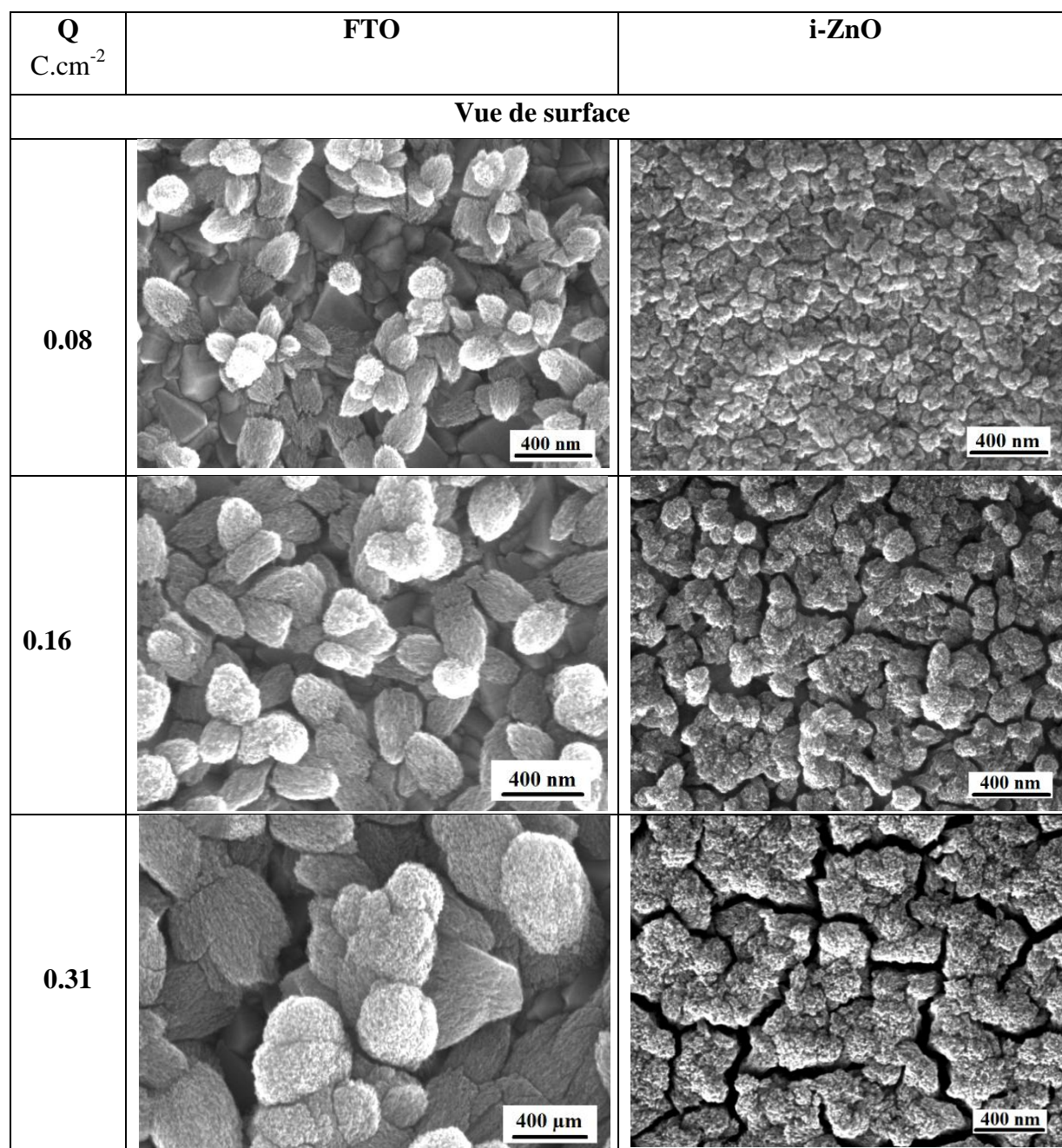
Cette partie de l'étude présente les différents types de structurations du ZnO obtenues par électrochimie à l'aide d'ajout d'agents structurants dans la solution permettant de donner une structure poreuse au ZnO ; l'éosine Y et rhodamine β . Les dépôts ont été réalisés sur un substrat de verre/FTO ou sur une couche compacte de i-ZnO avec un empilement verre/FTO/i-ZnO dans le but de fabriquer des cellules solaires pérovskites dans une architecture nanostructurée. Le type de substrat a une grande importance lors des électrodépôts car la nucléation et par conséquent la morphologie de la couche finale est très dépendante de la nature chimique de la surface. La motivation qui nous a poussés à structurer le ZnO mésoporeux est la volonté de diminuer les effets d'hystérésis couramment observés dans les cellules solaires pérovskites en couche mince par analogie avec ce qui se fait avec le TiO₂ [158, 159]. Il a été en effet montré que le phénomène d'hystérésis apparaissant dans les cellules solaires pérovskites fabriquées dans une architecture plane (pérovskite déposée sur du TiO₂ plan) a pu être atténué en ajoutant une couche de TiO₂ nanostructuré entre la couche compacte et la couche de pérovskite.

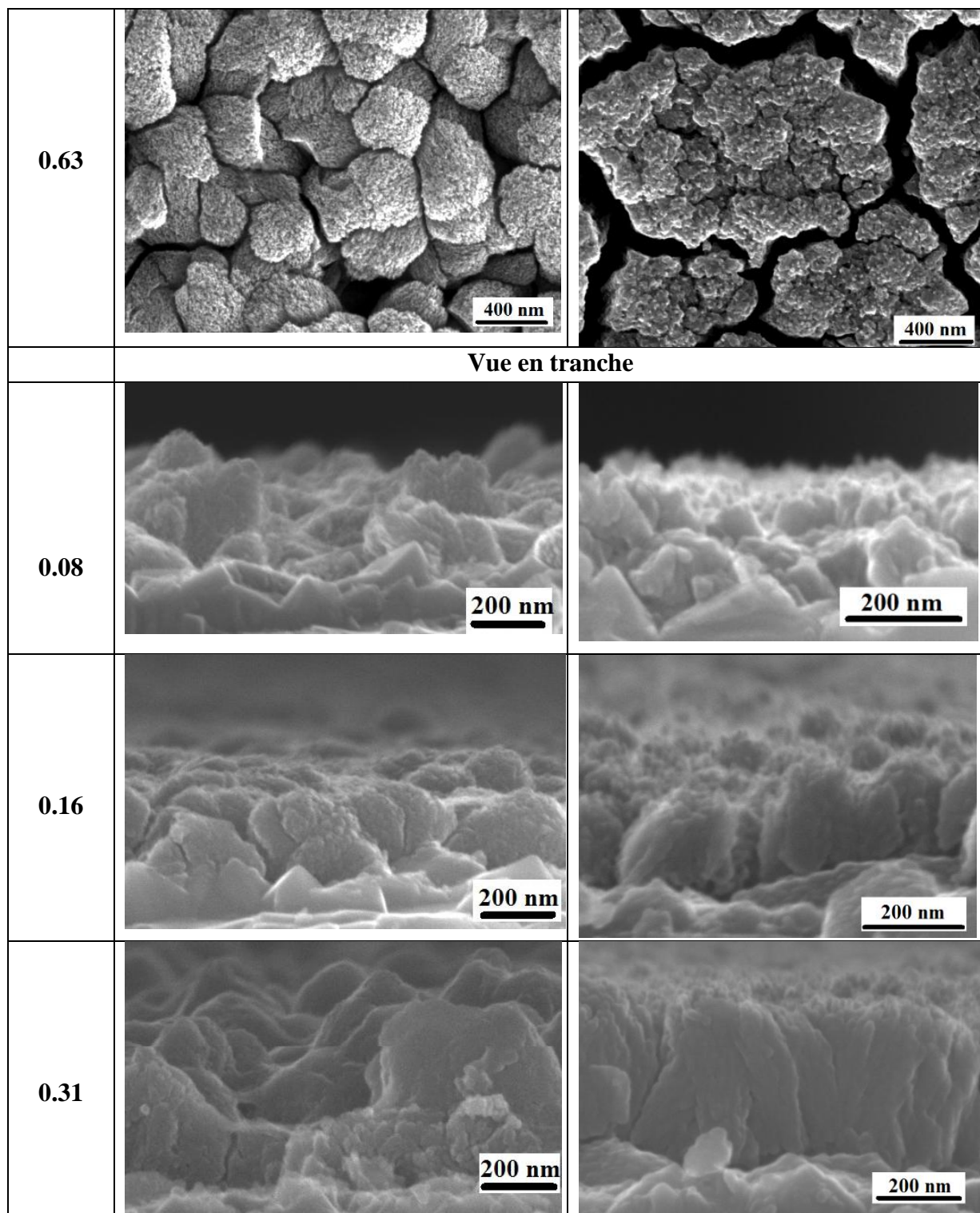
2.2. Propriétés des films de ZnO structuré

2.2.1. Structuration en présence d'éosine

2.2.1.1. Aspect morphologique des dépôts

La *Figure III- 7* présente la morphologie du ZnO électrodéposé directement sur un substrat de FTO ou sur FTO/i-ZnO en présence d'éosine à un potentiel de -1.4 V/ESM pour différentes quantités de charge consommées. Comme il a déjà été montré dans de nombreux articles, l'utilisation de l'éosine permet l'obtention de structures nanoporeuses [49, 113, 114].





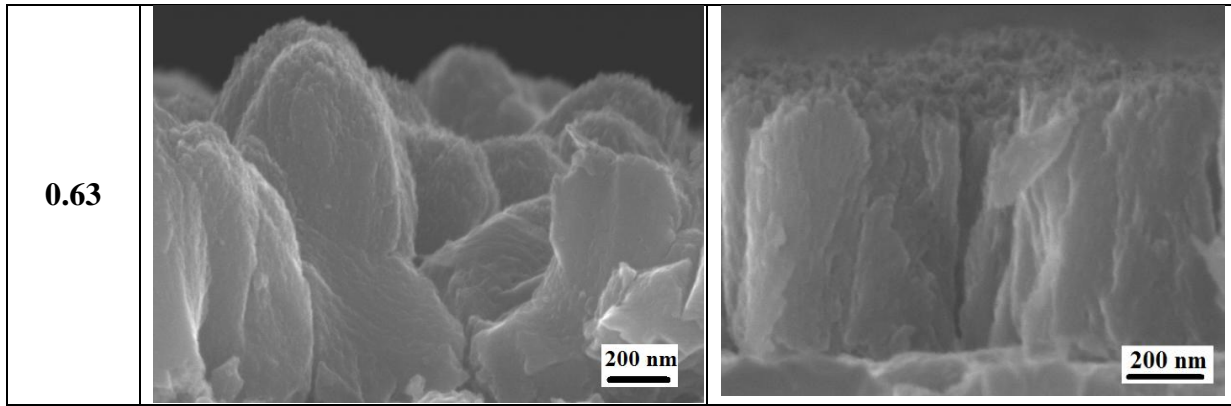


Figure III- 7 : Images MEB avec vue de surface et vue en tranche de ZnO nanoporeux déposé sur FTO ou FTO/i-ZnO avec l'éosine (5 mM) comme agent structurant pour différentes épaisseurs contrôlées par la quantité de charge échangée durant l'électrodéposition (0.08 C.cm^{-2} , 0.16 C.cm^{-2} , 0.31 C.cm^{-2} et 0.63 C.cm^{-2}).

Les films de ZnO électrodéposés sur un substrat de FTO, révèlent un aspect poreux et sont composés de nucléis de formes ovales dont la taille et le diamètre augmentent avec la coulométrie échangée. En effet, dans les premiers instants de la croissance des nucléis isolés sont formés. La suite de la croissance se fait alors préférentiellement sur ces nucléis qui grossissent et finissent par rentrer en contact les uns avec les autres. Ce type de dépôt se traduit alors par l'obtention de gros grains apparents, et produit des couches de faible compacité. La coupe en tranche suggère une croissance selon plusieurs orientations. Pour de faibles quantités de charges échangées, l'épaisseur déposée est de l'ordre de 100 nm pour 0.08 C.cm^{-2} et de 160 nm pour 0.16 C.cm^{-2} avec une croissance qui se fait de manière non homogène sur la surface du substrat. Le FTO n'étant pas totalement couvert, la réalisation de cellules solaires pérovskites à partir de ce type de substrat peut poser problème puisqu'un contact direct entre le FTO et la pérovskite peut être à l'origine de recombinaisons de charges. Pour des quantités de charges supérieures à 0.31 C.cm^{-2} , la couche devient couvrante avec l'obtention d'épaisseurs plus élevées (250 nm pour 0.31 C.cm^{-2} et 650 nm pour 0.63 C.cm^{-2}).

La morphologie des films de ZnO nanoporeux électrodéposés sur un substrat de i-ZnO diffère de celui obtenu précédemment. Sur ce type de substrat, quelque soit la densité de charge imposée, la croissance est beaucoup mieux contrôlée et semble se faire dans une seule direction, de manière perpendiculaire au substrat. La couche de ZnO électrodéposée apparaît couvrante, et cela même pour une très faible densité de charge (0.08 C.cm^{-2}) avec une croissance qui se fait de manière homogène sur toute la surface du substrat. L'épaisseur du film étant contrôlée via la densité de charge imposée, on obtient des épaisseurs de 90, 160,

320 et 700 nm pour des densités de charges respectives de 0.08, 0.16, 0.31, 0.63 C.cm⁻². Cependant, pour des densités de charges supérieures à 0.16 C.cm⁻², les grains de ZnO commencent à s'organiser en forme d'îlots dus à des fissures provenant de la présence de contraintes importantes qui se relâchent en cours de croissance. La quantité et la largeur de ces fissures augmentent avec l'épaisseur du film. De plus, comme il a été explicité dans le chapitre II, le « choc thermique » provoqué par le passage de l'échantillon de l'électrolyte chaud à l'air libre accentue cette relaxation. Par contre sur un substrat de FTO, ces fissures ne sont pas observées et cela quelque soit la densité de charge imposée. Cette absence est principalement due au fait que le matériau est composé de grains disjoints qui ne « poussent » pas les uns sur les autres à cause d'une nucléation difficile.

2.2.1.2. Propriétés structurales et optiques

La *Figure III- 8* compare les diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des films de ZnO nanoporeux électrodéposés sur des substrats de FTO et FTO/i-ZnO.

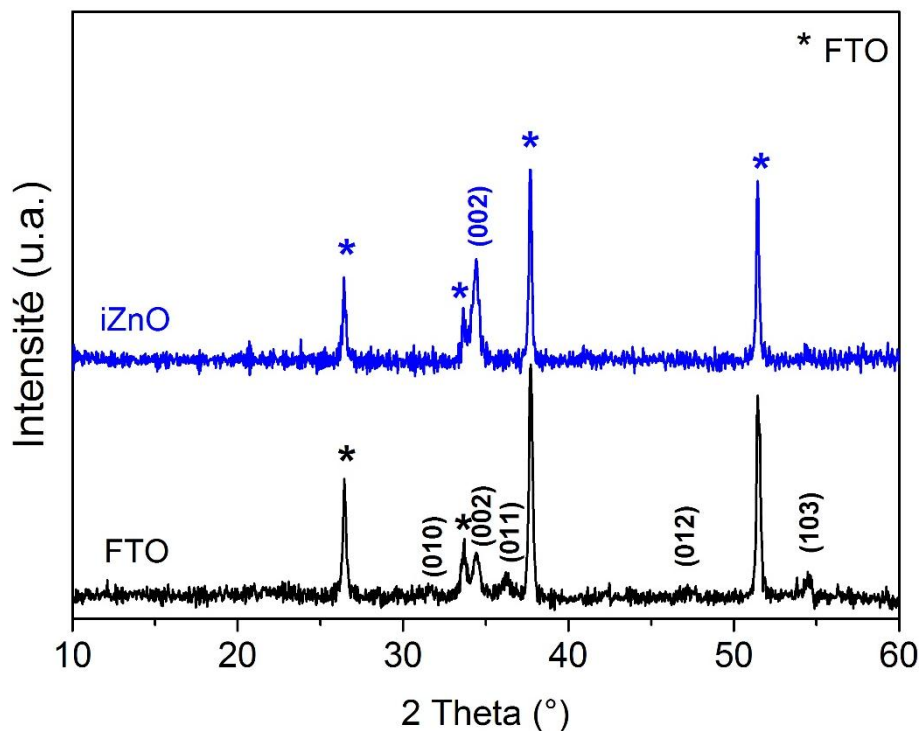


Figure III- 8 : DRX sur du ZnO nanoporeux déposé sur du FTO et i-ZnO pour une densité de charges de 0.63 C.cm⁻².

Dans le cas d'un substrat FTO, la présence de plusieurs pics sur le diffractogramme confirme que la croissance du ZnO nanoporeux se fait suivant différentes directions perpendiculaires aux plans (010), (002), (011), (012) et (103). La couche de ZnO présente tout de même une texturation selon l'axe (002) avec un coefficient de texturation de 2.21.

Au contraire lorsque le ZnO nanoporeux est électrodéposé sur un substrat de i-ZnO un pic unique caractéristique du ZnO apparaît sur le diffractogramme confirmant ainsi la croissance suivant une seule direction préférentielle (002) perpendiculairement au substrat.

La comparaison de la transmission du ZnO nanoporeux sur verre/FTO et verre/FTO/i-ZnO en fonction de la densité de charge est présentée sur la *Figure III- 9*.

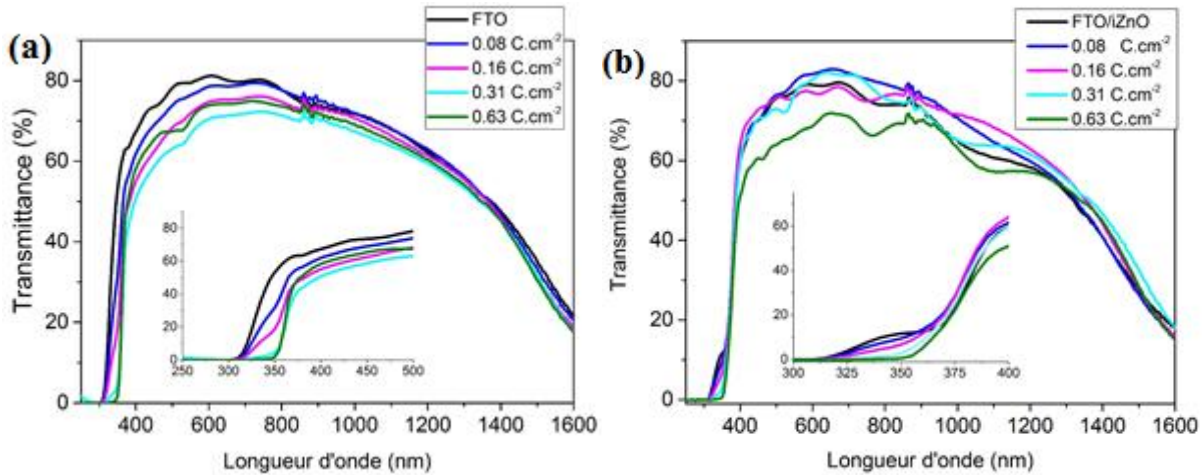


Figure III- 9 : Courbes de transmission sur du ZnO nanoporeux électrodéposé sur (a) FTO et (b) FTO/i-ZnO pour différentes épaisseurs de ZnO nanoporeux contrôlées via la quantité de charges échangée durant le dépôt.

Le ZnO nanoporeux absorbe principalement dans le domaine de l'ultraviolet et d'autant plus efficacement que son épaisseur augmente. Dans le domaine du visible la transmission des empilements verre/FTO/ZnO-np et verre/FTO/i-ZnO/ZnO-np est comprise entre 70 et 80 % pour une épaisseur allant de 100 à 600 nm. La valeur du gap obtenu par le tracé de Tauc du film présenté sur la *Figure III- 10*, est de 3,45 eV compris entre le gap du i-ZnO (3.3 eV) et celui du ZnO:Al (3.6 eV), indiquant que le matériau est dopé. Ce phénomène peut être relié à la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin ou à l'insertion d'ions chlorures présents dans le milieu réactionnel et pouvant jouer le rôle de dopant.

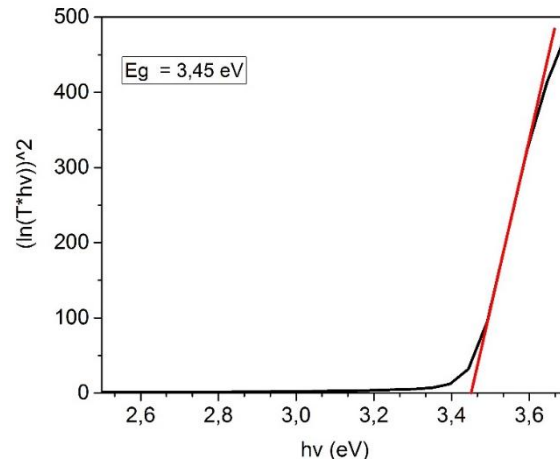
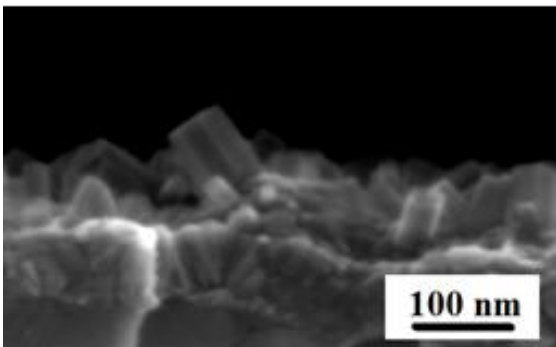
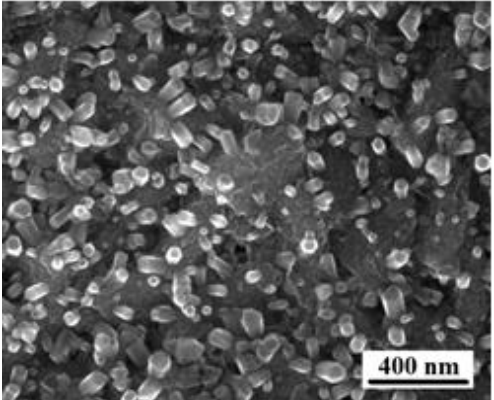


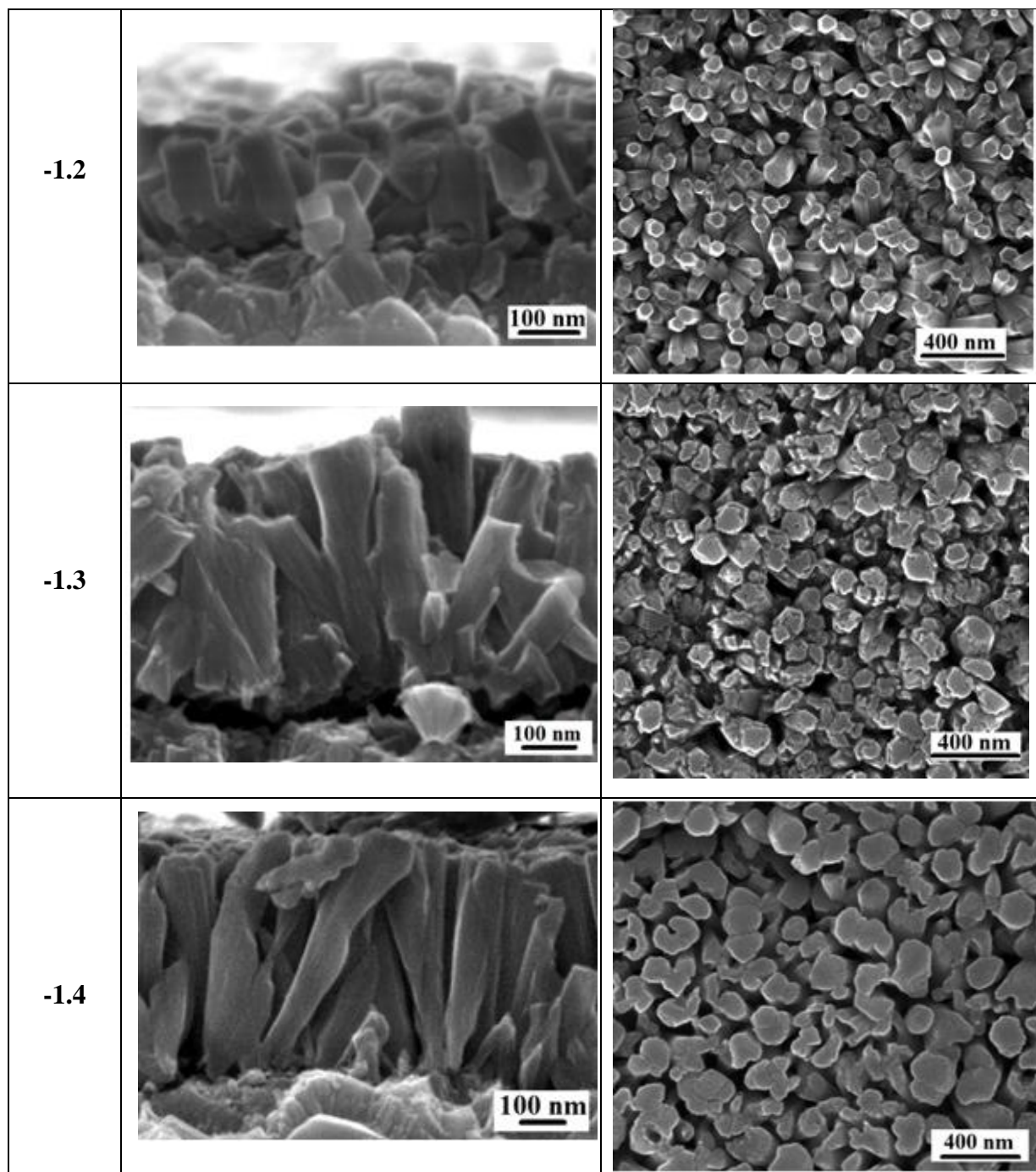
Figure III- 10 : Détermination du gap du ZnO nanoporeux à partir de la transmission.

2.2.2. Structuration en présence de rhodamine

Nous présentons ici l'étude de l'influence du potentiel de dépôt sur la structuration du ZnO en présence de rhodamine. Les électrodépôts ont été effectués soit en une étape en imposant un seul potentiel durant toute l'étape de dépôt, soit en deux étapes en imposant tout d'abord un potentiel très cathodique (-1.4 V) durant 5 secondes suivi d'un potentiel moins cathodique durant tout le reste du dépôt. Cette étude a été réalisée sur un substrat de verre/FTO/i-ZnO.

La Figure III- 11 présente la morphologie des dépôts de ZnO en présence de rhodamine réalisés en une étape en fonction du potentiel de dépôt pour une densité de charge échangée de 0.6 C.cm^{-2} .

$E_{\text{appliqué}}$ V/ESM	Vue en tranche	Vue de surface
-1.1		



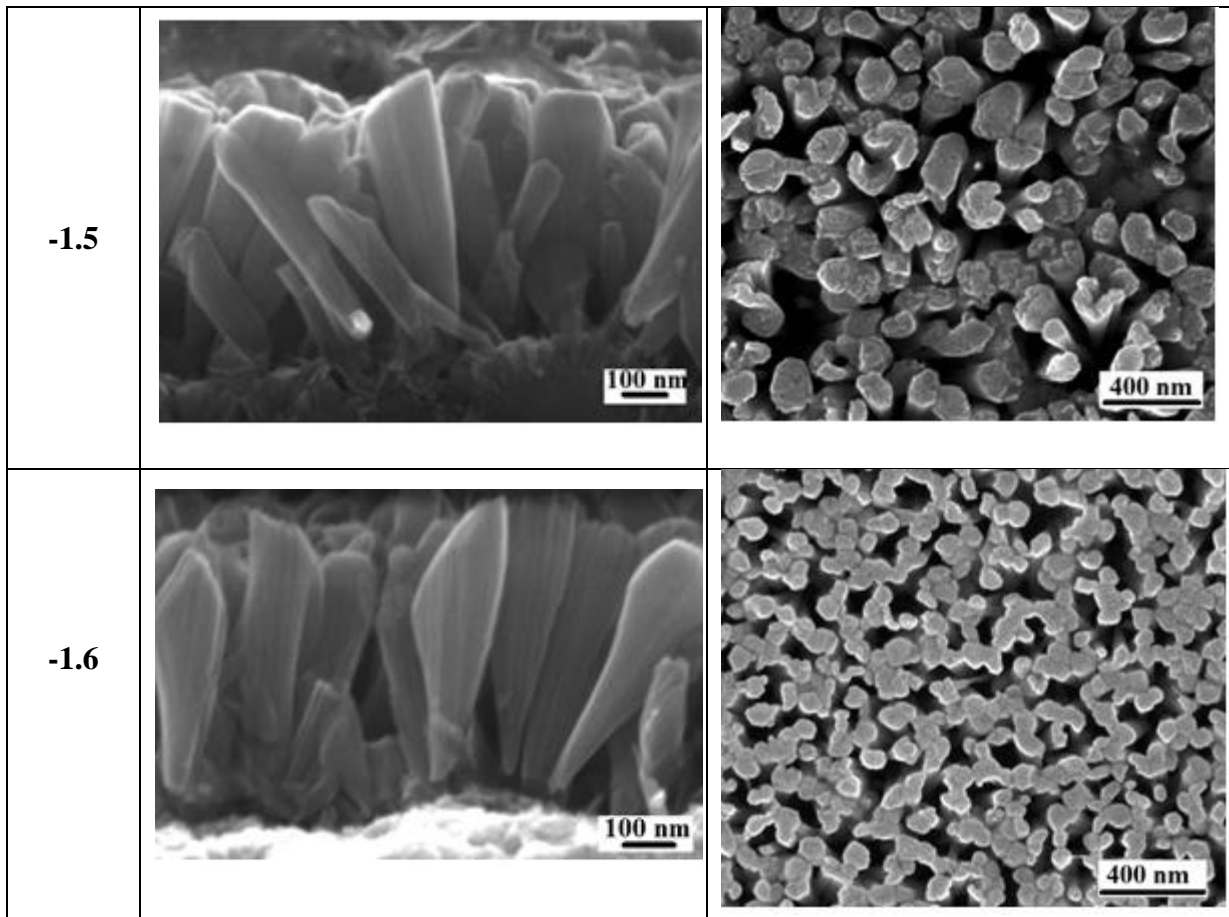


Figure III- 11 : Images MEB avec vue de surface et vue en tranche de ZnO structuré à l'aide de la rhodamine B déposé sur i-ZnO en une étape à différents potentiels d'électrodépôt.

La morphologie des films de ZnO est largement impactée par le décalage du potentiel appliqué vers des valeurs de plus en plus négatives. Pour un potentiel de -1.1 V, la couche est composée de colonnes de ZnO de forme hexagonale isolées, réparties sur toute la surface du substrat de façon non compacte. Le diamètre, le nombre et la taille des nanocolonnes augmentent fortement en décalant le potentiel vers des valeurs de plus en plus cathodiques.

Entre -1.1 V/ESM et -1.2 V/ESM la taille et le diamètre des nanocolonnes augmentent en moyenne de 70 à 170 nm et de 60 à 80 nm respectivement avec une plus grande densité de nucléis lorsque le potentiel diminue. À -1.2 V/ESM (*Figure III- 11.b*) les nanocolonnes sont plus resserrées et recouvrent uniformément le substrat. La morphologie des dépôts commence à être modifiée à partir d'un potentiel inférieur à -1.3 V/ESM (*Figure III- 11.c.d.e. f*) dû à l'action de la rhodamine. La forme hexagonale des nanocolonnes est effacée, on passe d'une morphologie formée de nanocolonnes à une morphologie poreuse.

Étant donné que l'effet de l'ajout de la rhodamine sur la morphologie des dépôts n'est visible que pour les potentiels les plus négatifs, un dépôt électrochimique en deux étapes a été effectué. Un potentiel très négatif (-1.4 V) est tout d'abord imposé pendant 5 secondes, puis un potentiel moins négatif est imposé pendant le reste du dépôt.

La *Figure III- 12* présente les images MEB des dépôts de ZnO structuré avec la rhodamine en une étape en fonction du potentiel de dépôt.

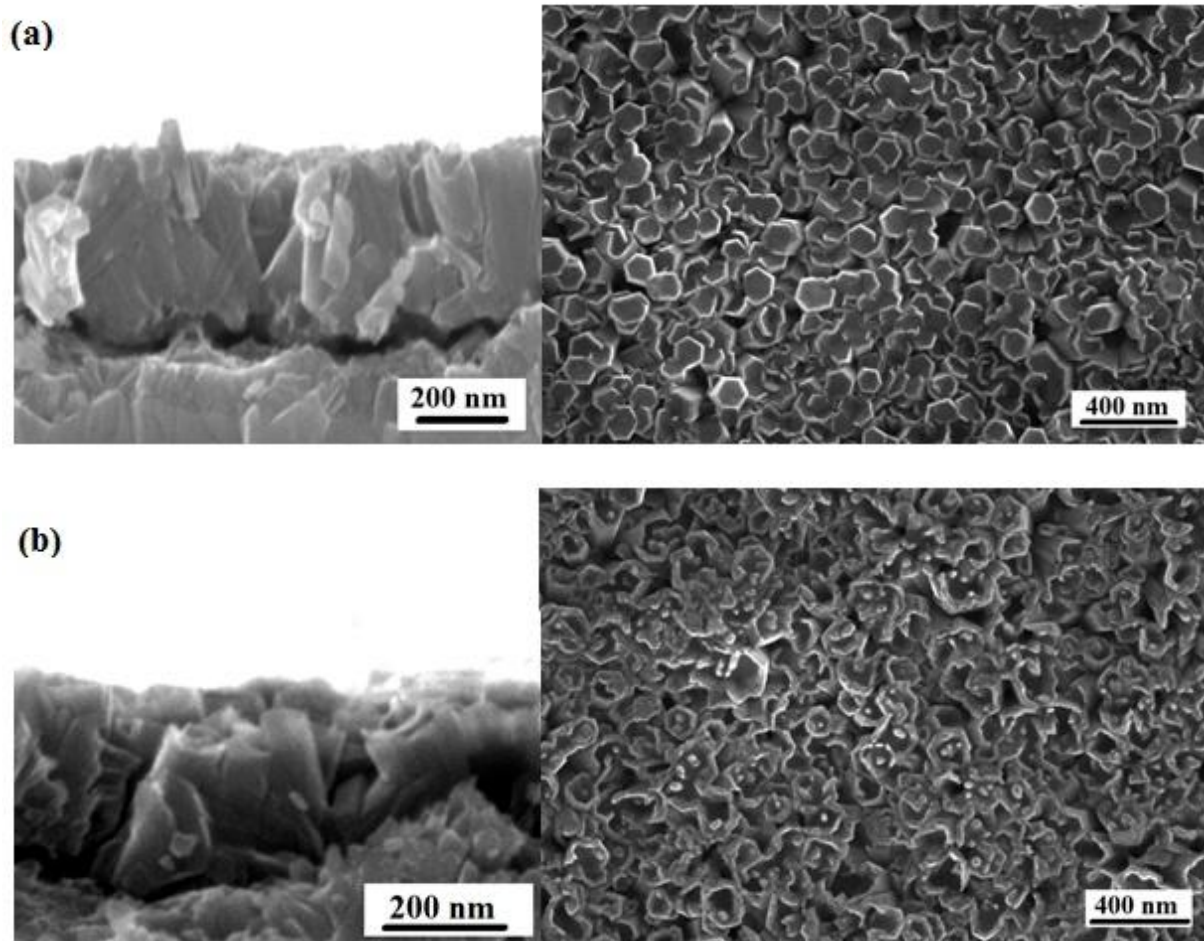


Figure III- 12 : Images MEB avec vue de surface et vue en tranche de ZnO structuré à l'aide de la rhodamine B déposé sur *i*-ZnO en deux étapes à différents potentiels d'électrodépôt (a) -1.4 V_-1.2 V et (b) -1.4 V_-1.3V.

Lorsque le dépôt est effectué en deux étapes, on obtient une tout autre morphologie. Le film de ZnO déposé à -1.4 V puis à -1.2 V (*Figure III- 12.a.*) présente une morphologie qui ressemble à la fois au film déposé à un seul potentiel à -1.4 V et à celui déposé à -1.2 V. En effet, en vue de tranche, il est possible de voir un aspect assez compact avec des figures hexagonales apparaissant à la surface du substrat. Le dépôt de *Figure III- 12.b.* présente un tout autre aspect avec l'apparition d'une structure en forme de rosasses à la surface.

3. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les propriétés de couches de ZnO compactes déposées par pulvérisation cathodique et par voie électrochimique. Ces techniques ont abouti à des morphologies des films déposés totalement différentes. Nous nous sommes plus attardés sur le ZnO déposé par pulvérisation cathodique, car celui-ci était parfaitement uniforme et couvrant sur le substrat de FTO, critère primordial pour pouvoir être utilisé en tant que matériau collecteur d'électrons dans les cellules solaires à base de pérovskite. De plus, l'étude sur le dépôt de couche compact électrodéposée ayant débuté vers la fin de la thèse, par manque de temps nous n'avons pas pu améliorer davantage la compacité du ZnO électrodéposé. Nous avons pu aussi observer au moyen de diverses techniques de caractérisation que le ZnO déposé par pulvérisation cathodique est un matériau très transparent dans le visible, mais également dans le proche infrarouge.

Dans la deuxième partie, des couches de ZnO nanoporeux électrodéposées suivant différentes morphologies à l'aide de deux d'agents structurants. Nous nous tout d'abord focalisé sur une structure nanoporeuse via l'introduction d'éosine dans la solution électrolytique déposée sur des substrats de FTO et FTO/i-ZnO. Enfin, le remplacement de l'éosine par la rhodamine a permis l'obtention d'autres morphologies en fonction du potentiel de dépôt.

**Chapitre IV. Étude morphologique et
structurale de la couche de
pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**

Ce chapitre présente l'étude de l'optimisation de la couche de pérovskite hybride iodée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et son utilisation dans les deux types d'architectures testées (plane et nanostructurée). Dans le cas de l'architecture plane, la pérovskite a été déposée directement sur des couches de ZnO intrinsèque déposées par pulvérisation cathodique (i-ZnO) ou électrodéposées (ZnO-ED). Dans le cas de l'architecture nanostructurée celle-ci est déposée sur un substrat contenant une couche de ZnO nanostructurée supplémentaire. Les dépôts ont été effectués en solution suivant un procédé en une ou deux étapes. Le but de cette étude est d'obtenir une couche de pérovskite de haute qualité en terme morphologique ou structurale grâce au contrôle des différents paramètres qui interviennent durant les étapes de dépôt telles que la surface du substrat, la vitesse et la durée de spin-coating, la durée de trempage, la température et la durée des traitements thermiques. Le contrôle de ces paramètres est critique pour le développement de cellules solaires de bonne qualité. La qualité des films a été contrôlée à l'aide des différentes techniques de caractérisation (diffraction de rayons X, MEB, spectroscopie UV-visible,...) avec pour objectif l'obtention d'un film de pérovskite pur parfaitement couvrant et homogène sur toute la surface du substrat, répondant aux différentes attentes en termes de propriétés électriques et optiques. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons l'optimisation du film de pérovskite dans le cas d'une architecture plane, et dans une seconde partie le cas d'une architecture nanostructurée.

1. Optimisation du dépôt de la pérovskite en architecture plane

Dans cette partie du chapitre, deux techniques de dépôt de la pérovskite en solution ont été étudiées. Dans le procédé en une étape, la formation de la couche de pérovskite est réalisée par spin-coating d'une solution contenant les précurseurs (PbI_2 et MAI) sur le substrat suivi d'une étape de recuit afin de finaliser la formation de la pérovskite. Le second procédé consiste à déposer préalablement le précurseur inorganique (PbI_2) sur le substrat par spin-coating puis à tremper le film obtenu dans une solution de MAI afin de former la pérovskite.

1.1. Dépôt de la pérovskite en une étape

1.1.1. Caractéristiques de la pérovskite déposée en une étape

Les films de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sont déposés sur un substrat composé de l'empilement suivant Verre/i-ZnO/FTO avec le procédé de dépôt en une étape. Les paramètres de départ du dépôt en une étape ont été choisis en s'inspirant de la littérature [160, 161]. La pérovskite a

initialement été déposée à une vitesse de rotation de 3000 rpm pendant 30 secondes durant le spin-coating, suivi d'une étape de recuit à 100 °C pendant 10 min. L'épaisseur de i-ZnO est fixée à 100 nm dans tout ce chapitre.

1.1.1.1. Aspect morphologique des dépôts

La *Figure IV-1* présente l'aspect morphologique d'un film de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposée sur un substrat de FTO/i-ZnO avec le procédé de dépôt en une étape.

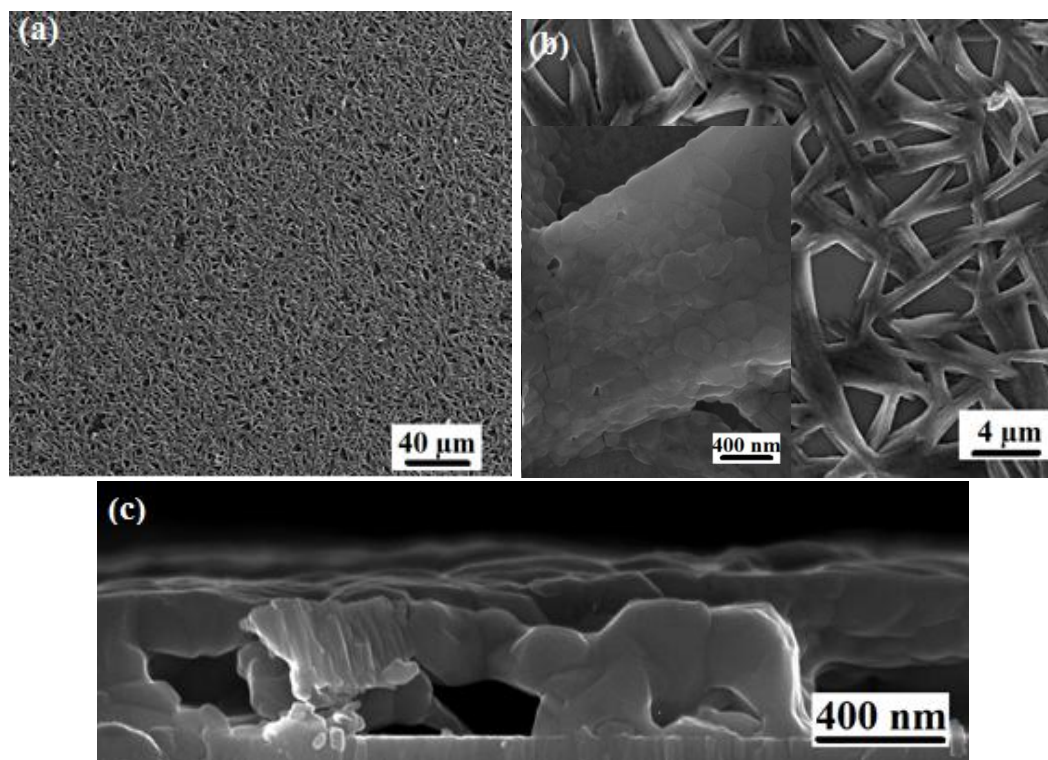


Figure IV-1 : Images MEB d'une couche de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposée en une étape par spin-coating sur un substrat de i-ZnO vue de surface à (a) faible grossissement et (b) fort grossissement en vue de surface et (c) vue en tranche.

La *Figure IV-1* met en évidence un dépôt de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ formé de larges aiguilles (de l'ordre du micron) plates et allongées qui s'entrecroisent. Le film résultant, peu compact, ne couvre pas le substrat de manière homogène, laissant ainsi des espaces vides risquant d'aboutir à des performances de cellules médiocres. En effet, dans de telles conditions le transporteur de trous peut rentrer en contact avec la couche collectrice d'électrons. Un zoom sur une aiguille de pérovskite (*Figure IV-1.b*) met en évidence sa constitution par de petits grains compactés les uns aux autres et difficilement discernables dont la taille moyenne est comprise entre 100 et 400 nm.

La morphologie du film de pérovskite obtenue est largement dépendante du procédé de dépôt. Ce procédé dit « en une étape » peut être divisé en deux parties. Durant la première partie,

l'excès de solution est dispersé grâce à la force centrifuge aboutissant à l'amincissement du film liquide. Puis, cet amincissement est dominé par l'évaporation du solvant qui dépend de la pression de vapeur de ce dernier. La solution devient alors saturée, provoquant la nucléation, la croissance et la formation du film de pérovskite ont lieu [162]. Le DMF, utilisé ici comme solvant apolaire pour dissoudre les précurseurs de pérovskite, possède une très faible pression de vapeur saturante (0.52 kPa à 20 °C) et un point d'ébullition très élevé (154 °C à 1 atm) [163]. De ce fait, la vitesse d'évaporation du DMF et de la nucléation des cristaux de pérovskite est très lente durant ce procédé. Comme l'a montré L. Wang et al., l'uniformité du film dépend de la vitesse d'évaporation du solvant, donc de la vitesse de cristallisation. L'évaporation lente du DMF retardant la nucléation et la cristallisation de la pérovskite entraîne donc une grande variation de morphologie avec un faible couvrement, comme observé ici [163].

1.1.1.2. Propriétés cristallographiques et optiques

La *Figure IV- 2* présente le diagramme de diffraction de rayons X effectué sur un film de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposé en une étape sur un substrat de FTO/i-ZnO. Le diffractogramme fait apparaître des pics de Bragg de forte intensité à 14.1°, 23.5°, 24.44°, 28.45°, 30.9°, 31.86°, 40.5° et à 43.1° qui correspondent aux diffractions par les plans (110), (211), (202), (220), (213), (222), (224) et (314) de la phase tétragonale $I4/mcm$ [37]. Les pics caractéristiques des précurseurs de la pérovskite (en particulier PbI_2 dont le diagramme est présenté sur la *(Figure IV- 2)* n'apparaissent pas, suggérant qu'une transformation totale a bien eu lieu avec l'obtention d'un film monophasé de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Le matériau formé est polycristallin avec des cristaux orientés dans différentes directions, mais présentant une orientation préférentielle suivant le plan (110). Les paramètres de mailles sont estimés à l'aide du logiciel Highscore[®] et les valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs publiées ($a = 8.85 \text{ \AA}$ et $b = 12.65 \text{ \AA}$) [173]. La taille moyenne des cristallites calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer introduite dans le chapitre III en prenant en compte le pic principal (110) est de 100 nm. La valeur trouvée est de l'ordre de grandeur de la taille des grains estimés au MEB et met en évidence une très bonne cristallinité de la pérovskite.

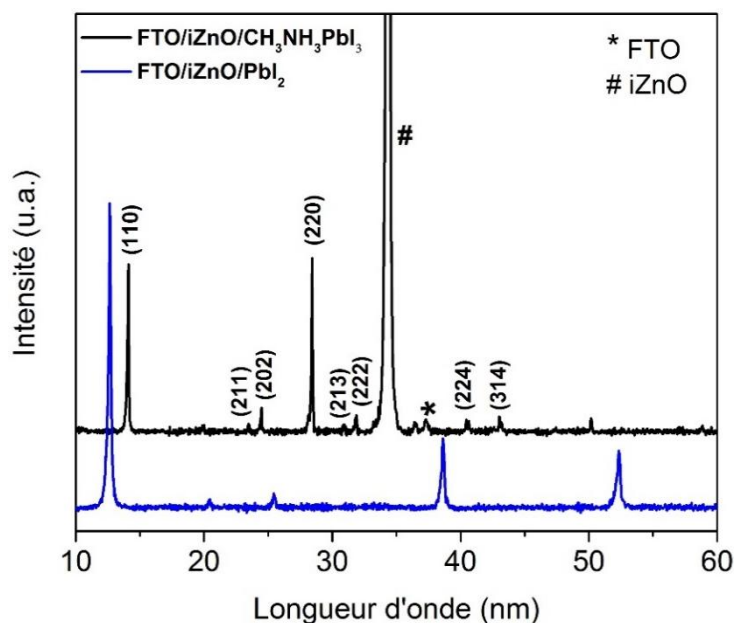


Figure IV- 2 : Diagramme de diffraction de rayons X réalisés sur une couche de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposée par spin-coating sur un substrat de FTO/i-ZnO en une étape à une vitesse de rotation de 3000 rpm et recuite à 100 °C pendant 2 min.

La Figure IV- 3 présente le spectre de transmission de la pérovskite déposée en une étape sur un substrat de verre/FTO/i-ZnO. Le spectre de transmission révèle que l'absorption du film de pérovskite est incomplète dans les longueurs d'onde du visible pour des énergies supérieures à sa largeur de bande interdite, certainement lié aux problèmes d'homogénéité du dépôt

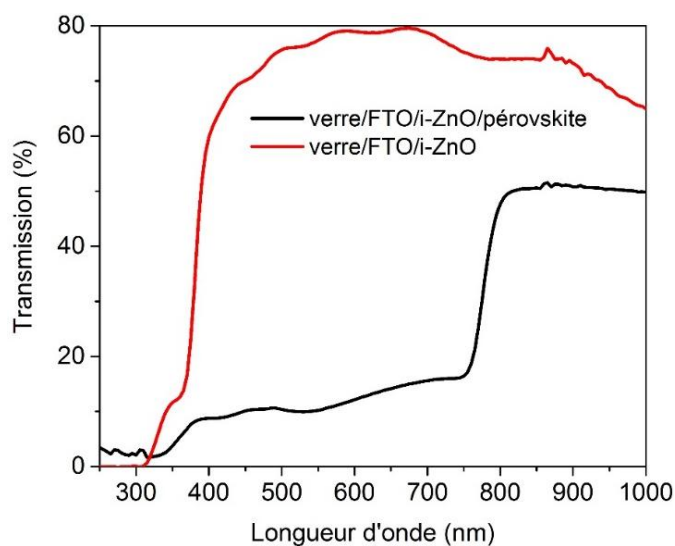


Figure IV- 3 : Spectre de transmission du film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposé en une étape par spin-coating à 3000 rpm pendant 30 secondes sur un substrat de verre/FTO/i-ZnO (300 nm) après un recuit à 100 °C pendant 10 min.

La largeur de bande interdite de la pérovskite a été déterminée sur la *Figure IV- 4* à partir du spectre de transmission par le tracé dit de Tauc ($\ln(T*hv)^2$ en fonction de $h\nu$). Sur la *Figure IV- 4.a* deux domaines linéaires sont visibles, le domaine 1 correspondant à l'absorption de la pérovskite et le domaine 2 à celui du ZnO.

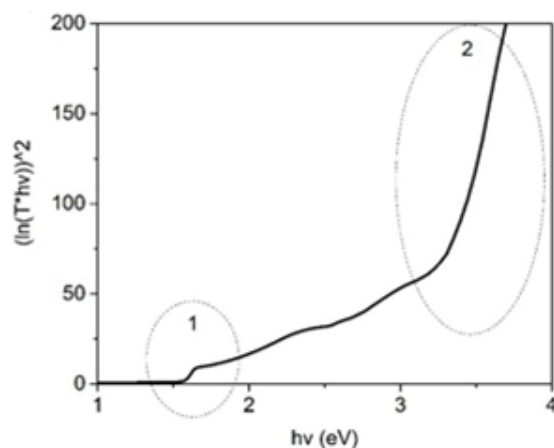


Figure IV- 4 : Détermination de la largeur de bande interdite de la pérovskite iodée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

La valeur de la bande interdite de la pérovskite a pu être déterminée dans le domaine des faibles énergies et est estimé à 1.56 eV ce qui est cohérent avec les valeurs publiées [51].

1.1.1.3. Conclusion

Le film de pérovskite déposé en une étape par spin-coating possède des propriétés optoélectroniques intéressantes pour être utilisé en tant qu'absorbeur dans les cellules solaires. En effet, cette technique de dépôt permet d'obtenir un matériau qui présente un large gap, mais le faible recouvrement du film qui est à l'origine d'une absorption incomplète représente un frein majeur à l'obtention de cellules de hautes performances. L'objectif de la suite de cette étude a donc été d'optimiser l'homogénéité et le recouvrement du film de pérovskite en jouant sur la température et la durée de recuit. En général, le traitement thermique est une étape essentielle pour initier ou accélérer la réaction entre les molécules de précurseurs et donc la formation du film, mais permet également d'en améliorer la cristallinité. Du point de vue des matériaux pérovskite hybride, un contrôle minutieux de la température de recuit est essentiel à cause de la vitesse de réaction entre les composants organique et inorganique qui est rapide et de la coexistence de leurs différentes phases à basse température [164].

1.1.2. Influence de la température de recuit

1.1.2.1. Influence sur la morphologie

La Figure IV- 5 présente l'influence de la température de recuit durant une durée fixée à 10 minutes sur la morphologie du film de pérovskite déposé en une étape par spin-coating avec une vitesse de rotation de 3000 rpm pendant 30 secondes. Les films ont été respectivement recuits à 70 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 150 °C ou non recuits.

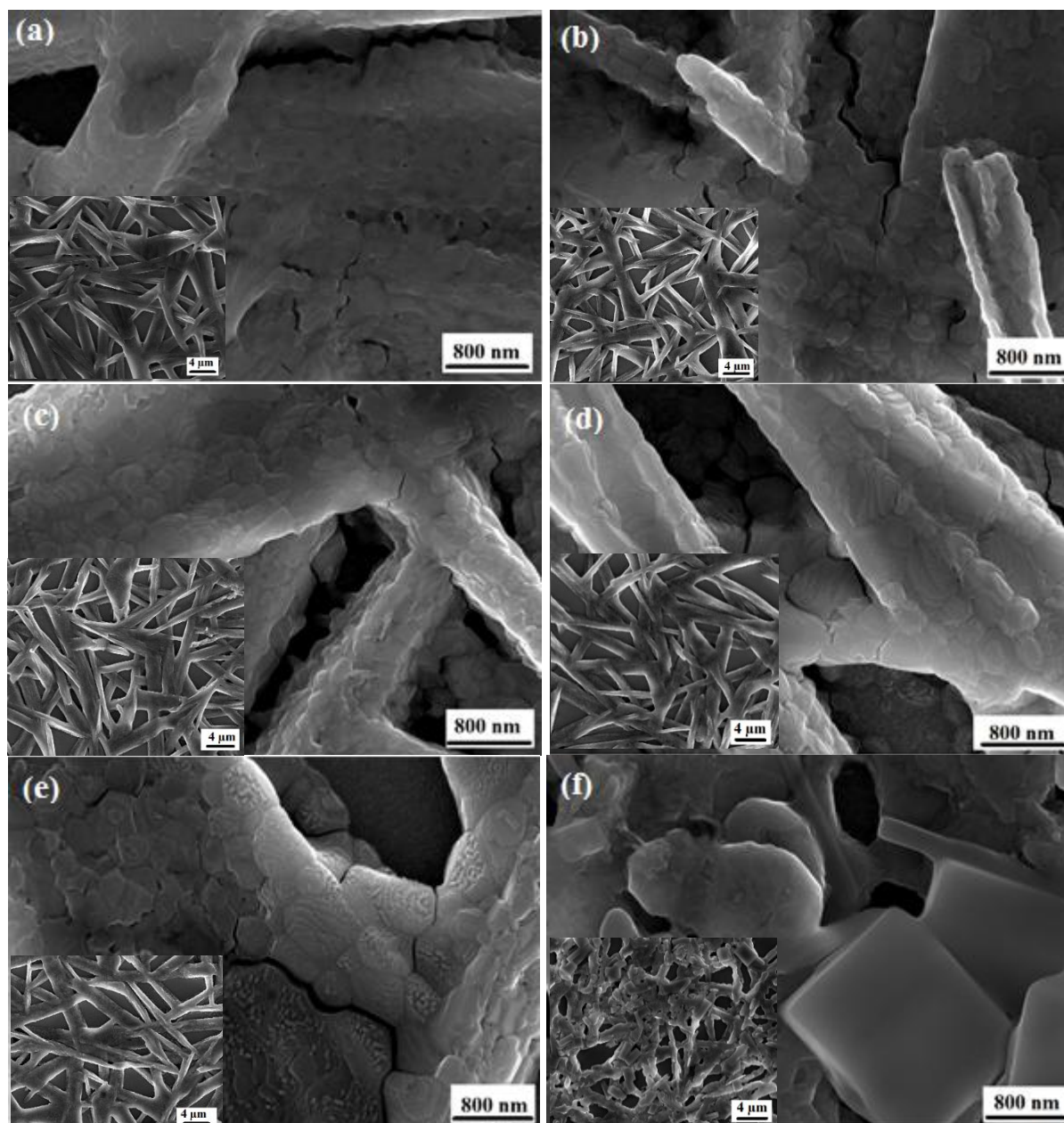


Figure IV- 5 : Images MEB à faible et fort grossissement de couches de pérovskite déposées en une étape par spin-coating à 3000 rpm pendant (a) sans recuit, at après un recuit à (b) 70 °C pendant 10 min, (c) 90 °C pendant 10 min, (d) 100 °C pendant 10 min, (e) 110 °C pendant 10 min, (f) 150 °C pendant 10 min.

Sur les images MEB présentées ci-dessus, la température de recuit ne semble pas avoir d'influence sur le recouvrement. Effectivement, quelque soit la température appliquée, le film reste non compact. Pour une température inférieure ou égale à 100 °C, on n'observe aucune différence en termes de morphologie que ce soit au niveau des fibres ou des grains la composant. Au contraire, pour des températures supérieures à 100 °C, la morphologie des fibres de pérovskite est modifiée avec l'apparition de grains de plus en plus marqués. Cela est d'autant visible à très haute température (150 °C) où les grains sont plus grands et dissociés. De plus, à faible grossissement, il est possible de voir une dégradation de la morphologie générale de la pérovskite.

1.1.2.2. Influence sur les propriétés cristallographiques et optiques

La Figure IV- 6 représente l'évolution de la structure cristallographique du film de pérovskite en fonction de la température de recuit et déposé dans les mêmes conditions que précédemment.

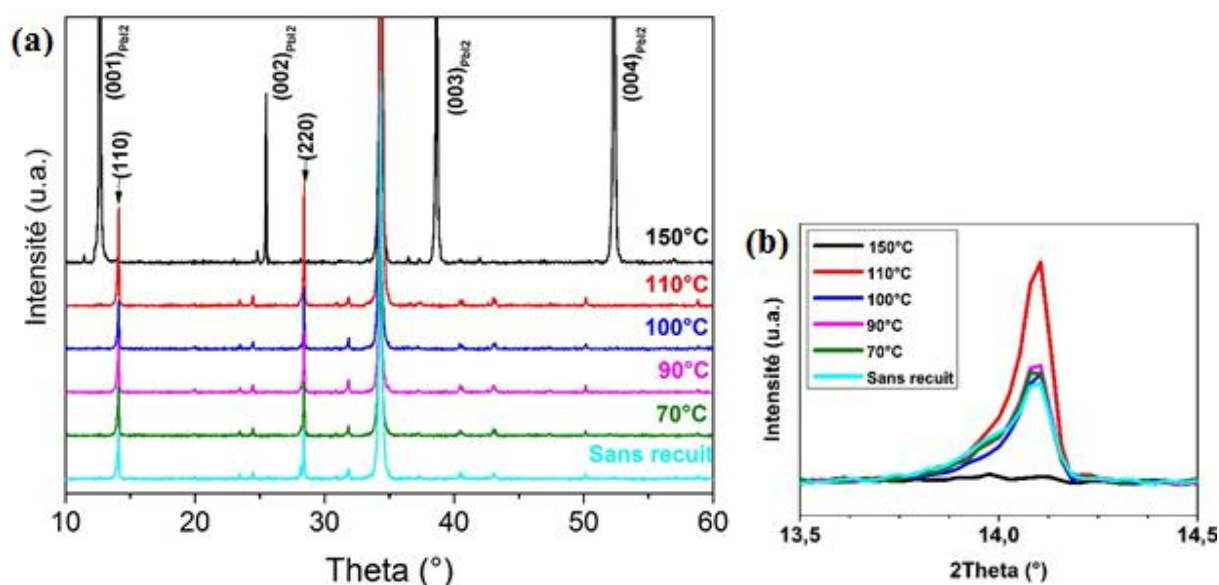


Figure IV- 6 : (a) Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des couches de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées en une étape sur du *i*-ZnO après un recuit à 150 °C, 110 °C, 100 °C, 90 °C, 70 °C ou sans recuit sur 0-60° et (b) pic principal de la pérovskite (110).

La Figure IV- 6, montre que pour une température de recuit inférieure ou égale à 100 °C aucun impact sur la structure cristallographique du film de pérovskite et la nature de phases présentes n'est visible. Les diffractogrammes sont tous similaires pour chacune des conditions testées et font apparaître uniquement les pics caractéristiques de la pérovskite montrant l'absence d'autres phases telle que celle du PbI_2 . De plus, un zoom sur le pic principal de la

pérovskite correspondant aux plans (110) et situé à $2\theta = 14.2^\circ$ représenté sur la *Figure IV- 6.b* montre que son intensité et sa largeur à mi-hauteur restent constantes lorsque la température est comprise entre 25°C (sans recuit) et 100°C . La taille des cristallites calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer reste fixe de l'ordre de 100 nm.

Par contre, pour les températures les plus élevées, telle que 150°C , une tout autre structure cristallographique se dessine sur le diffractogramme. Les pics caractéristiques de la pérovskite ont totalement disparus remplacés par de nouveaux pics très intenses traduisant la cristallisation de la phase hexagonale du PbI_2 . Cette mesure de diffraction de rayons X montre que la pérovskite est instable dans ces conditions et se dégrade en se décomposant en ses précurseurs initiaux (notamment le PbI_2). De plus, la dégradation de la pérovskite est visible à l'œil nu avec le changement de couleur du film qui devient jaune.

La *Figure IV- 7* compare la transmission des films de pérovskite précédemment déposés en une étape en fonction de la température de recuit et présente les tracés de Tauc permettant de déterminer la variation de gap avec la température. Lorsque le film de pérovskite est recuit à une température inférieure ou égale à 110°C , la transmittance du film de pérovskite est comprise entre 10 et 20 % dans le domaine du visible (400-800 nm) quelque-soit la température de recuit. Dans cet intervalle de température, la variation du gap de la pérovskite est négligeable et celui-ci reste compris entre 1.55 et 1.57 eV (*Figure IV- 7.b*). Cependant, lorsque le traitement thermique est effectué à une température de 150°C , la transmittance est faiblement impactée entre 400 et 500 nm, mais augmente fortement au-delà de 500 nm. Un nouveau palier traduisant la formation d'un matériau de nature différente apparaît ce qui est confirmé par le tracé de Tauc présenté sur la *Figure IV- 7.c*. À cette température, le gap du nouveau matériau apparu est de 2.3 eV, gap caractéristique du PbI_2 . L'apparition d'un mélange pérovskite- PbI_2 dû à la dégradation d'une partie du film de pérovskite est l'origine de la baisse d'absorption constatée entre 500 et 800 nm.

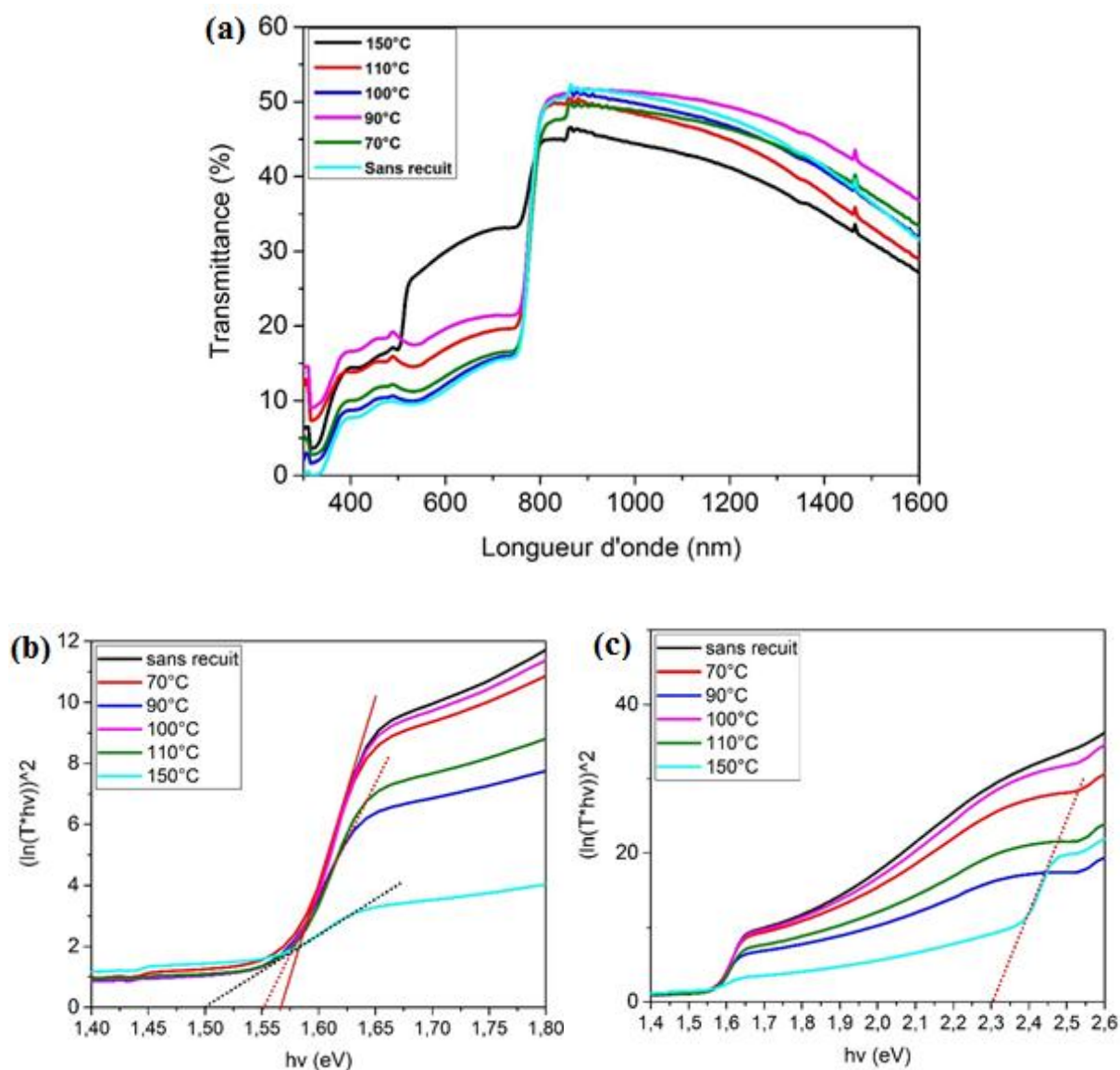


Figure IV- 7: (a) Courbes de transmission UV-visible sur des couches de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées en une étape sur du $i\text{-ZnO}$ après un recuit à 150 °C, 110 °C, 100 °C, 90 °C, 70 °C ou sans recuit et (b, c) détermination de la largeur de bande interdite du film de pérovskite déposé en une étape en fonction de la température.

1.1.3. Influence de la durée de recuit

Dans cette partie est présentée l'étude de l'influence de la durée de recuit sur le film de pérovskite. La température du recuit a été fixée à 100 °C pour ne pas dégrader la pérovskite et éviter la formation de PbI_2 . Le traitement thermique a été effectué pendant 2, 10, 30 ou 60 min.

1.1.2.3. Influence sur la morphologie

La *Figure IV- 8* présente l'aspect morphologique du film de pérovskite recuit à 100 °C pendant différentes durées.

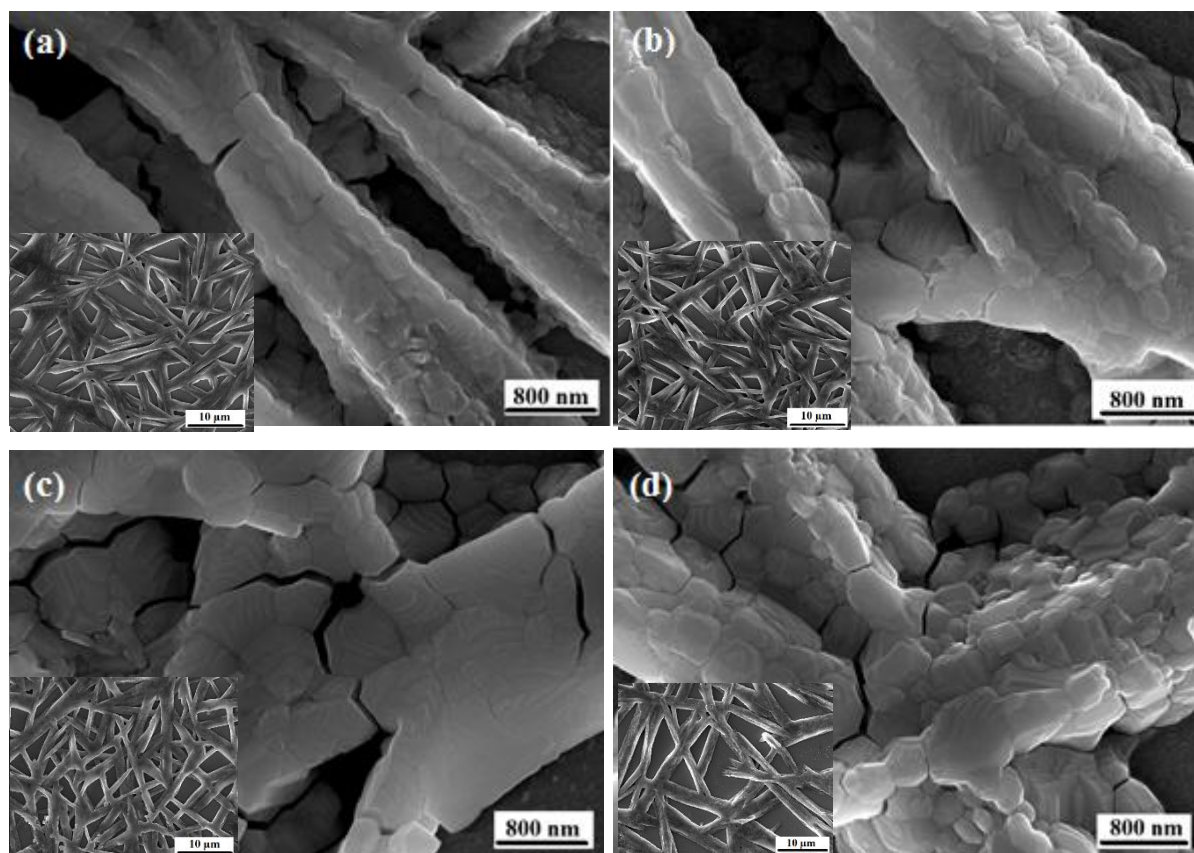


Figure IV- 8 : Images MEB de couches de pérovskite déposées en une étape sur du i-ZnO après un recuit à 100 °C pendant (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 30 min et (d) 60 min.

La durée du recuit à une température de 100 °C n'a aucune influence sur la morphologie du film de pérovskite qui reste non couvrant. Il est par contre possible de remarquer que pour de très longues durées de recuit (supérieures à 30 minutes), des craquelures au niveau des fibres de la pérovskite apparaissent rendant les grains qui les constituent beaucoup plus visibles et distincts les uns des autres avec une taille moyenne de grains de 400 nm.

1.1.2.4. Influence sur la structure cristallographique

La *Figure IV- 9* présente les diagrammes de diffraction de rayons X effectués sur des films de pérovskite déposés en une étape après un recuit à 100 °C pendant différentes durées.

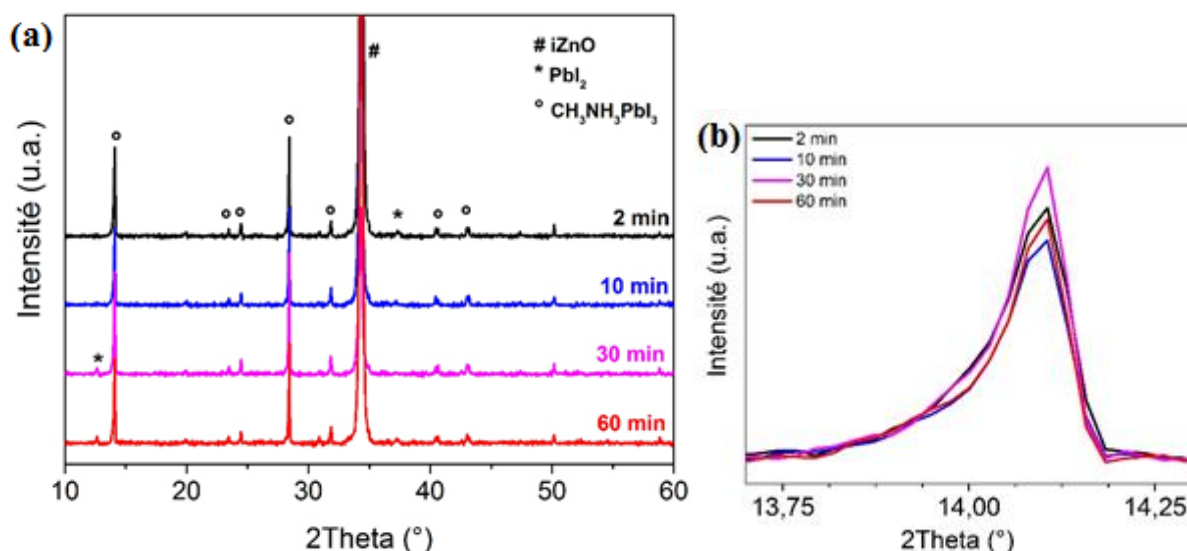


Figure IV- 9 : (a) Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des couches de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées en une étape sur du $i\text{-ZnO}$ après un recuit à 100 °C pendant différentes durées et (b) pic principal de la pérovskite (110).

Les diffractogrammes font apparaître de nouveau les pics caractéristiques de la pérovskite suivant les différentes directions décrites précédemment. La durée du recuit n'a pas d'influence significative sur la cristallinité de la pérovskite selon la *Figure IV- 9.b* qui présente le pic principal (110) de la pérovskite. Cependant, pour des durées de recuit supérieures à 30 min on peut observer l'apparition du pic principal (001) de la phase hexagonal-2H du PbI_2 situé à $2\theta=12.6^\circ$. Cela traduit la décomposition de la pérovskite en ses précurseurs pour des durées de recuit trop longues. L'évolution de la taille des cristallites est négligeable puisqu'elle comprise entre 110 et 130 nm lorsque la durée de recuit augmente.

Enfin, aucun effet de la durée du recuit sur l'absorption de ces films n'a été observé.

1.1.4. Conclusion

Le procédé de dépôt en une étape a abouti à la formation d'un film de pérovskite présentant d'avoir une largeur de bande interdite bien placée, une des propriétés recherchées pour l'application visée. Cependant, la morphologie et l'absorption du matériau obtenu restent médiocres ce qui représente un frein à l'obtention de cellules solaires de hautes performances. L'un des principaux challenges de ce type de procédé est le contrôle de la cristallisation et de la qualité du film de pérovskite. Dans cette partie, nous avons montré que la formation et la croissance de cristaux de pérovskite à partir de cette méthode de dépôt en une étape n'est pas affectée pas les conditions de recuit imposées. En effet celles-ci ne nous ont pas permis

d'aboutir à un film couvrant et homogène. Bien que d'autres facteurs puissent remédier à cela (solvants, ajouts d'additifs,...) nous avons opté pour un autre procédé de dépôt en solution qui se fait en deux étapes.

1.2. Dépôt de la pérovskite en deux étapes

1.2.1. *Caractéristiques de la pérovskite déposée en deux étapes*

Dans cette partie, la pérovskite est déposée avec un procédé de dépôt dit en deux étapes. Durant la première étape, un film de PbI_2 est déposé à partir d'une solution PbI_2/DMF sur un substrat de FTO/i-ZnO par spin-coating à une vitesse de rotation fixée à 3000 rpm pendant 30 s.. Après un recuit à 70 °C pendant 50 min, le film de PbI_2 est trempé dans une solution de MAI/isopropanol pendant 40 s. Cette durée de trempage est la durée minimale nécessaire pour observer à l'œil nu un changement net de couleur du film passant du jaune caractéristique du composé PbI_2 au rouge brique sur toute la surface du substrat. Le film de pérovskite est recuit à 70 °C pendant 50 min.

1.2.1.1. Aspect morphologique des dépôts

La *Figure IV- 10* présente les images MEB des films de PbI_2 déposés par spin-coating et de pérovskite obtenus après réaction du PbI_2 avec le MAI. La couche de PbI_2 déposée par spin-coating durant la première étape du procédé présente une structure multicristalline stratifiée (*Figure IV- 10.a*) relativement compacte. Après trempage dans la solution de MAI, la morphologie du film de pérovskite est très différente de celle obtenue précédemment. Cette technique aboutit, en effet, à la formation de cristaux cubiques avec une distribution de la taille apparente de grains comprise entre 100 et 400 nm. Enfin, le film obtenu recouvre entièrement la surface du substrat.

La formation de la pérovskite à partir de PbI_2 n'est pas intuitive du fait de la faible solubilité de ce composé dans l'isopropanol. Néanmoins, il a été montré que durant l'immersion dans la solution de MAI, les cristaux de pérovskite commencent à se développer grâce à la migration des ions MAI^+ à partir des joints de grains [147]. Ces cristaux sont formés par un mécanisme de dissolution-cristallisation. Ainsi le PbI_2 se dissout graduellement et réagit avec le MAI à l'interface PbI_2/MAI pour former les cristaux de pérovskite [146]. Cependant, à cause de la forte densité du film de PbI_2 , la croissance des cristaux de pérovskite est limitée latéralement, ce qui contraint la croissance à se faire suivant la direction verticale. Les contraintes provoquées par l'infiltration du MAI dans la couche de PbI_2 pourraient être à l'origine de

fissurations conduisant à la formation de grains plus petits [147]. On remarque aussi à travers les images MEB en vue en coupe transverse l'augmentation d'épaisseur entre le film de PbI_2 et la couche de pérovskite après conversion.

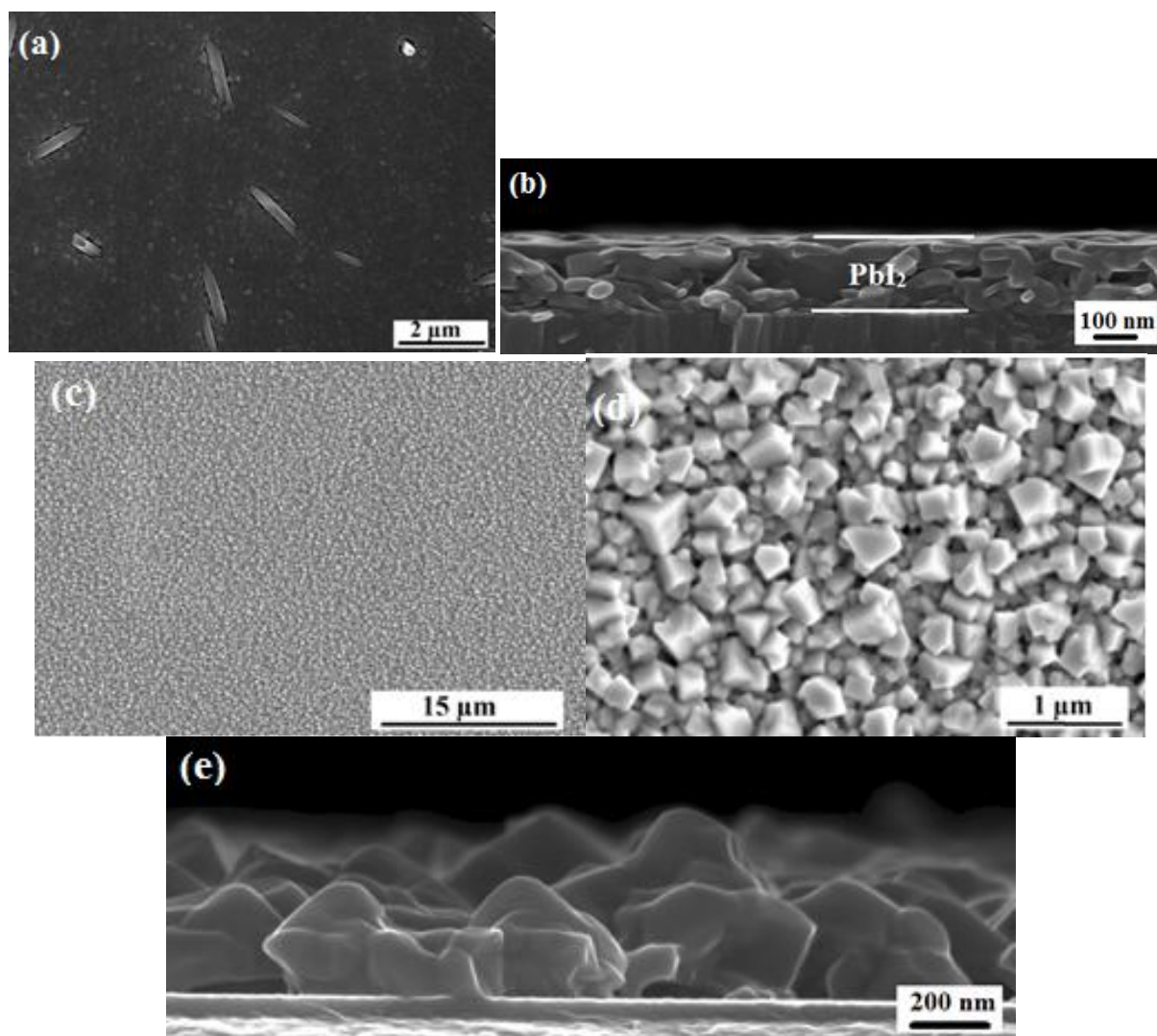


Figure IV- 10 : Images MEB du film de PbI_2 (a) en vue de surface (b) en coupe transverse et du film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ après conversion (c) en vue de surface à faible grossissement (d) en vue de surface à fort grossissement et (e) en coupe transverse.

1.2.1.2. Propriétés cristallographiques et optiques

La *Figure IV- 11* compare les structures cristallographiques des films de pérovskite déposés avec un procédé en une et deux étapes. Du point de vue cristallographique, la croissance des films de pérovskite déposés avec les deux types de procédés se fait suivant les mêmes directions préférentielles. La transformation du PbI_2 en pérovskite se fait préférentiellement suivant la direction (220) parallèle au substrat. La différence la plus remarquable entre les deux types de procédés est l'apparition des pics caractéristiques du PbI_2 pour le film déposé

en deux étapes qui ne sont pas présents pour celui en une étape ce qui montre une conversion incomplète du PbI_2 en pérovskite.

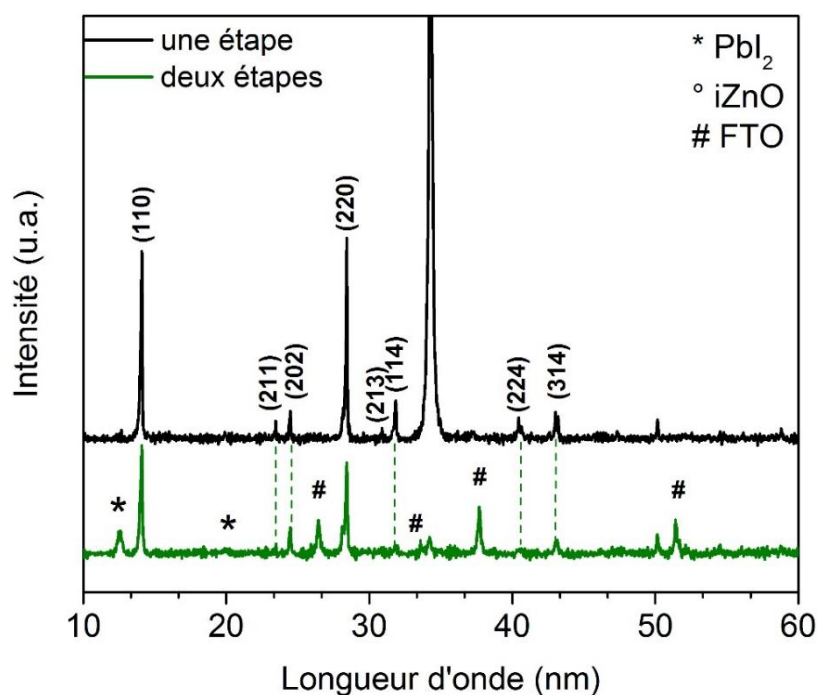


Figure IV- 11 : Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des couches de pérovskite déposées sur un substrat FTO/i-ZnO en une étape (courbe noire) et deux étapes (courbe verte).

La **Figure IV- 12** compare la transmission de films de pérovskite de 300 nm d'épaisseur de 300 nm déposés en une et deux étapes.

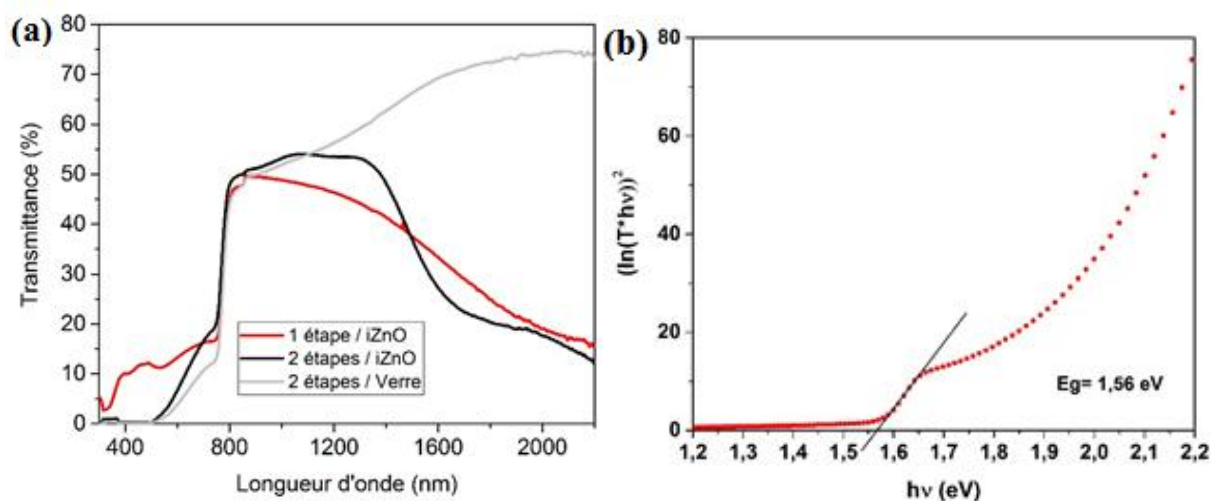


Figure IV- 12 : (a) Courbes de transmission de couches de pérovskite déposées en une étape sur du FTO/i-ZnO et en deux étapes sur du FTO/i-ZnO et du verre et (b) détermination de la pérovskite.

Dans le domaine du visible, pour une épaisseur identique, le film de pérovskite déposé avec la technique de dépôt en deux étapes absorbe mieux la lumière que celui déposé en une étape. Entre 300 et 500 nm, l'absorption de la lumière est quasi-totale et diminue entre 500 et 800 nm, mais la transmission reste inférieure à 15 %. Le tracé de Tauc (*Figure IV- 12.b*) à partir du spectre de transmission permet de déterminer la largeur de bande interdite à 1.56 eV du film de pérovskite déposée en deux étapes sur un substrat de verre. Dans les grandes longueurs d'ondes (supérieure à la largeur de bande interdite de la pérovskite), la diminution de la transmission est due des porteurs libres dans le FTO. En effet, cette absorption dans le proche infra-rouge disparaît lorsque lors de l'analyse d'une couche de pérovskite directement déposé sur un substrat de verre.

1.2.2. Optimisation de l'épaisseur via la vitesse de spin-coating

Lors de la formation de la pérovskite avec le procédé de dépôt en deux étapes, la morphologie du film de PbI_2 a un fort impact sur la qualité et la composition du film de pérovskite final. Il détermine par exemple sa morphologie, ce qui affecte directement les performances des cellules solaires fabriquées à partir de ces films. Dans cette partie, nous étudions l'influence de la vitesse de rotation lors du dépôt de PbI_2 , paramètre simple à contrôler, sur les propriétés des matériaux obtenus. Les films de PbI_2 ont été déposés à 1000, 2000, 4000 ou 6000 rpm avec une durée de trempage dans le MAI durant la seconde étape fixée à 40 secondes.

1.2.2.1. Influence sur la morphologie

La *Figure IV- 13* représente la variation de morphologie d'un film de pérovskite déposé sur un substrat de FTO/i-ZnO en fonction de ce paramètre. Comme il est possible de le voir sur les images MEB ci-dessus, la valeur de la vitesse de rotation durant le spin-coating impacte fortement la morphologie de surface du film de pérovskite. En effet, la taille apparente des grains décroît de 500-800 nm à 100-200 nm lorsque la vitesse de rotation passe de 1000 rpm à 6000 rpm. De plus l'augmentation de la vitesse de rotation semble augmenter la compacité des films obtenus.

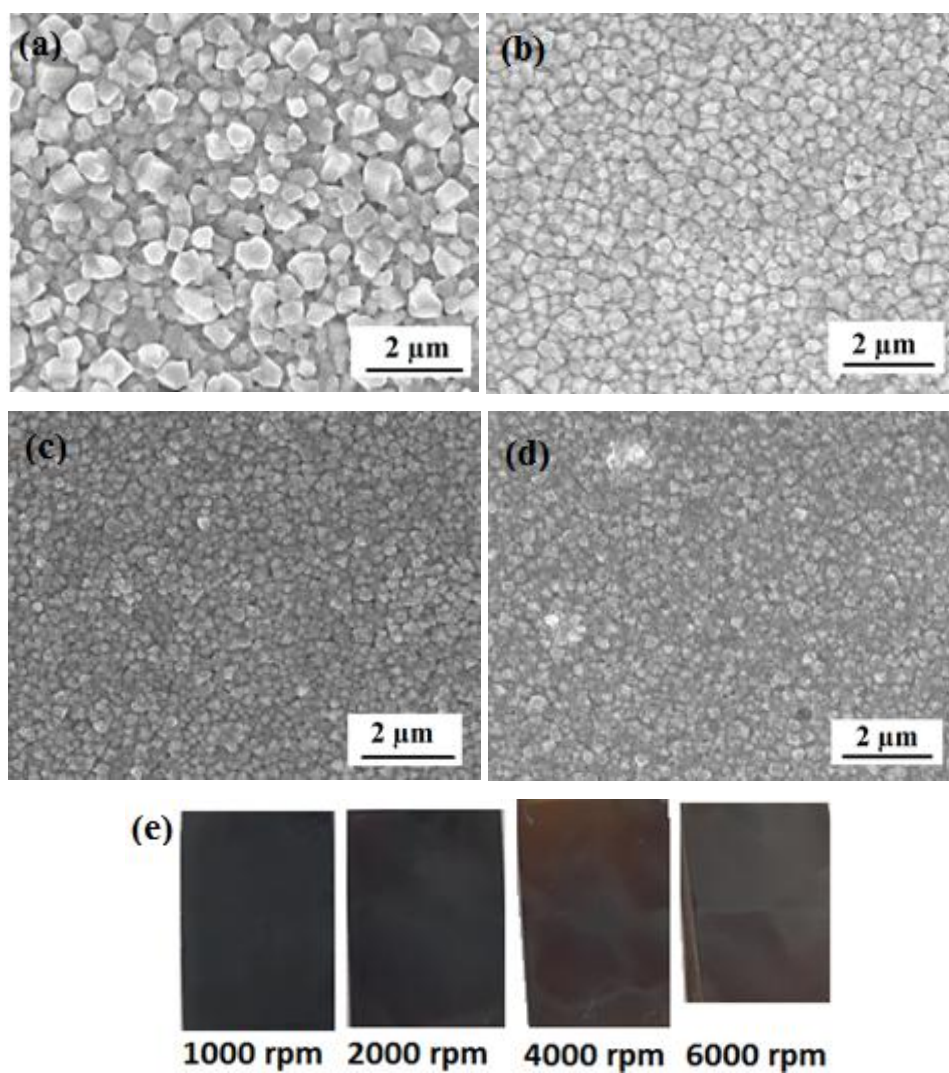


Figure IV- 13 : Images MEB de film de couches minces de pérovskite obtenues avec le procédé de dépôt en deux étapes après conversion du PbI_2 déposé à différentes vitesses de rotation durant le spin-coating, (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm, (c) 4000 rpm et (d) 6000 rpm. (e) Photographies des films de pérovskite correspondant aux différentes vitesses de rotation.

L'évolution des épaisseurs respectives des films de PbI_2 et de pérovskite avant et après conversion dans le MAI en fonction de la vitesse de rotation du spin-coater durant la première étape est présenté sur la *Figure IV- 14*.

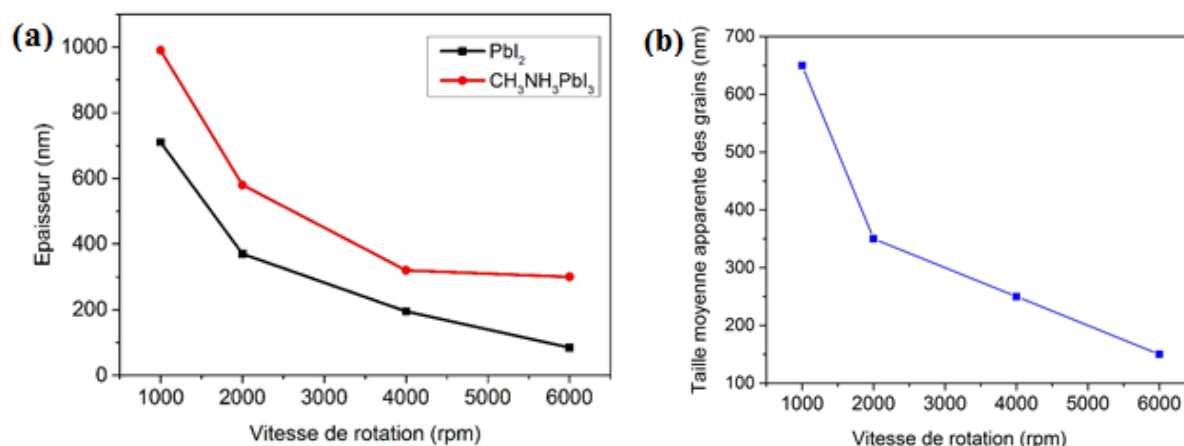


Figure IV- 14 : Évolution (a) des épaisseurs des couches de PbI_2 et de pérovskite après conversion et (b) de la taille des grains en fonction de la vitesse de rotation durant la première étape du procédé de dépôt en deux étapes.

Comme attendu, l'épaisseur des films de PbI_2 et de pérovskite diminue de manière monotone de 710 nm à 85 nm et de 990 nm à 300 nm respectivement lorsque la vitesse de rotation varie de 1000 rpm à 6000 rpm. Les courbes suivent la même évolution montrant une corrélation effective entre les épaisseurs de PbI_2 et de MAPbI_3 cette dernière étant systématiquement plus épaisse.

1.2.2.2. Influence sur les propriétés cristallographiques et optiques

Quelque soit la condition de dépôt, le pic caractéristique de l'orientation cristallographique (001) de la phase PbI_2 apparaît à $2\theta = 12,6^\circ$ aux côtés de ceux de la pérovskite mettant en évidence une conversion incomplète du film de précurseur. Néanmoins, l'intensité relative de ce pic diminue avec la vitesse de rotation (Figure IV- 15.b).

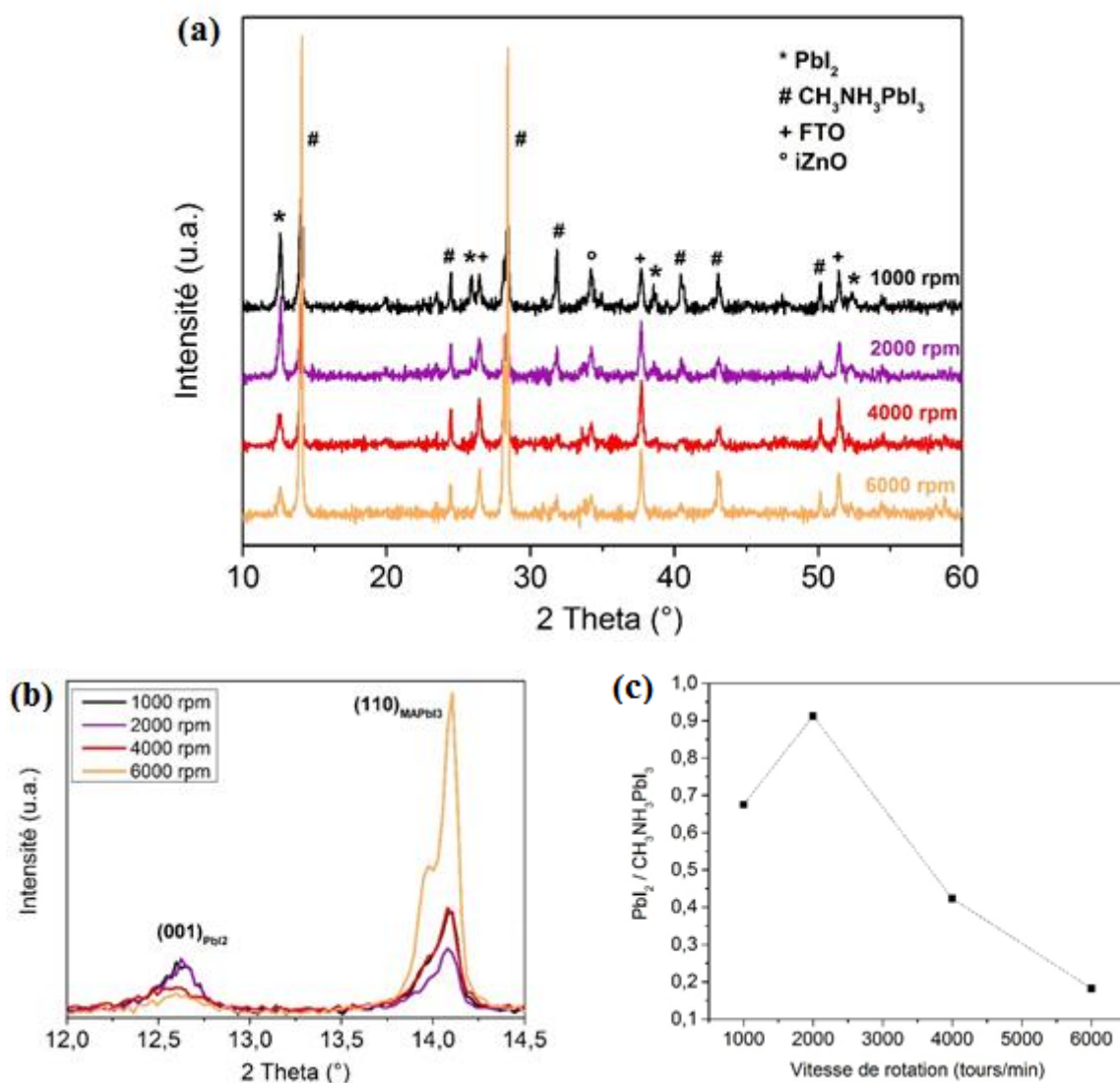


Figure IV- 15 : (a) Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur la pérovskite en fonction de la vitesse de rotation du spin-coater durant la première étape de dépôt pour un temps de trempage de 40 secondes dans le MAI (b) pic principal (001) du PbI_2 et (c) évolution du rapport de pics $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation.

La quantité de PbI_2 résiduel dans la couche de pérovskite peut être qualitativement évaluée à partir du ratio de l'intensité des pics de diffractions de rayons X qui décroît avec la vitesse de rotation. La durée du trempage dans le MAI durant la seconde étape étant fixée à 40 secondes, les films de PbI_2 les plus fins ont plus de chance d'aboutir à une conversion complète en pérovskite. L'ordre de grandeur de la taille des cristallites de pérovskite calculée est d'une centaine de nanomètres, et reste constante quelque soit la vitesse de rotation considérée.

La *Figure IV- 16* représente la proportion de lumière absorbée par la pérovskite dans une structure verre/FTO/i-ZnO/pérovskite pour les différentes conditions de dépôts testées

ainsi que les densités de courant maximum correspondantes, calculées considérant un rendement quantique de 100 %.

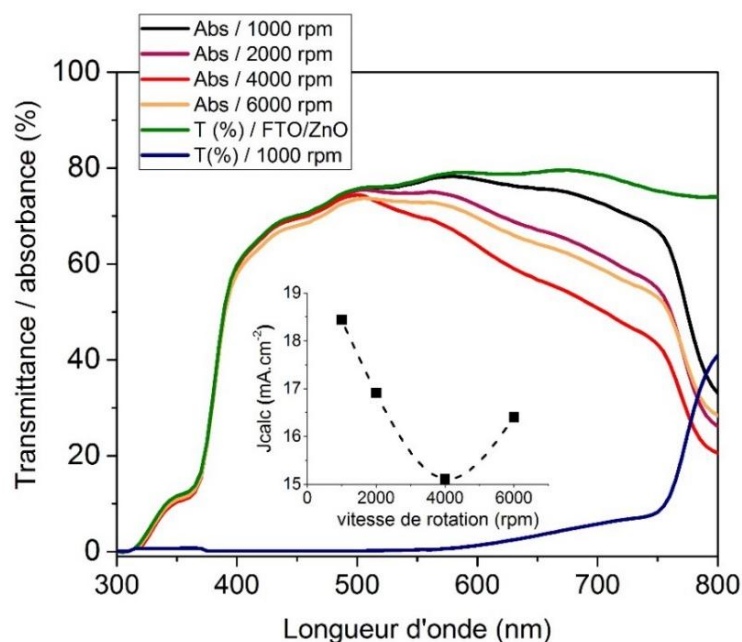


Figure IV- 16 : Courbes d'absorption de la pérovskite en fonction de la vitesse de rotation lors de la première étape et calcul du courant maximum.

En général, comme attendu, l'absorption du film de pérovskite est directement liée à son épaisseur, exception faite pour le film déposé à 4000 rpm probablement dû à l'impact de l'environnement qui n'est pas parfaitement contrôlé (d'où un aspect plus clair sur la photographie du film juste après le dépôt). L'absorption est totale entre 300 et 500 nm, et décroît ensuite graduellement lorsque la longueur d'onde augmente, avant la limite d'absorption située autour de 800 nm. Le courant maximum qui peut être extrait du film de pérovskite est présenté sur la même figure. Plus le film de pérovskite est épais, plus il absorbera de la lumière et plus le courant potentiellement produit avec sera élevé. Celui varie de 15 à 18.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ lorsque l'épaisseur du film varie de 300 nm à 1 μm (lorsque la vitesse de rotation au cours de la première étape du dépôt diminue de 6000 à 1000 rpm). De plus, les valeurs de largeur de gap déterminées à partir des tracés de Tauc présentés sur la *Figure IV-17* sont comprises entre 1.55 eV et 1.59 eV.

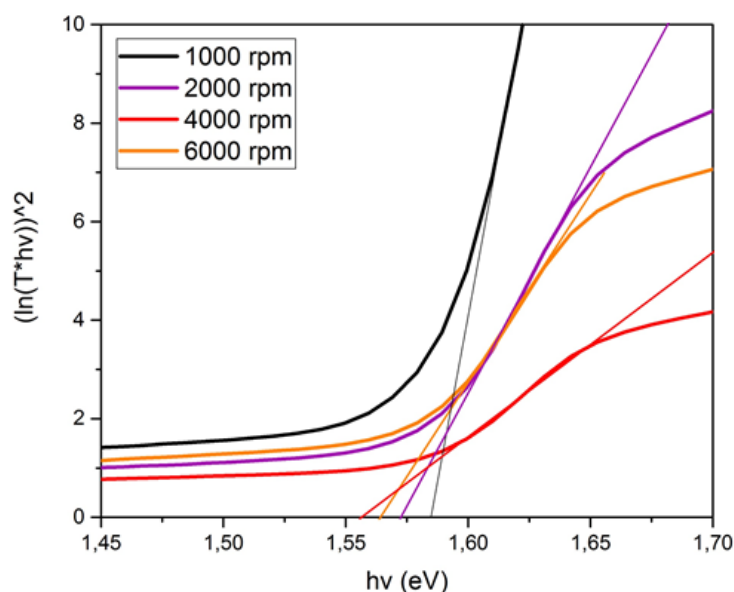


Figure IV- 17 : Détermination de la largeur de bande interdite du film de pérovskite déposé en deux étapes en fonction de la vitesse de spin-coating.

1.2.2.3. Stabilité du film de pérovskite au cours du temps

La *Figure IV- 18* présente l'évolution de l'intensité du pic (001) de PbI_2 en fonction du temps de stockage pour des films de pérovskite déposés par la technique de dépôt en deux étapes à différentes vitesses de rotation. Les films ont été stockés sous atmosphère ambiante pendant une vingtaine de jours. L'intensité du pic (001) du PbI_2 augmente avec la durée de stockage quelque soit la vitesse de rotation traduisant l'augmentation de la quantité de PbI_2 présent dans le film de pérovskite au cours du temps. Le rapport des pics de DRX présenté sur la *Figure IV- 19* permet de mieux quantifier la quantité de PbI_2 qui apparaît au fil du temps. Comme il a déjà été mentionné précédemment, dans les films de pérovskites les plus épais, le PbI_2 résiduel est présent en plus grande quantité dès le début du stockage. Après une exposition de 3 jours à l'air ambiant ce ratio augmente très légèrement indiquant l'apparition d'une très faible quantité de PbI_2 supplémentaire. Lorsque les films sont exposés à l'air ambiant plus d'une semaine, le ratio augmente de manière linéaire en fonction du temps de manière d'autant plus marquée que le film est fin.

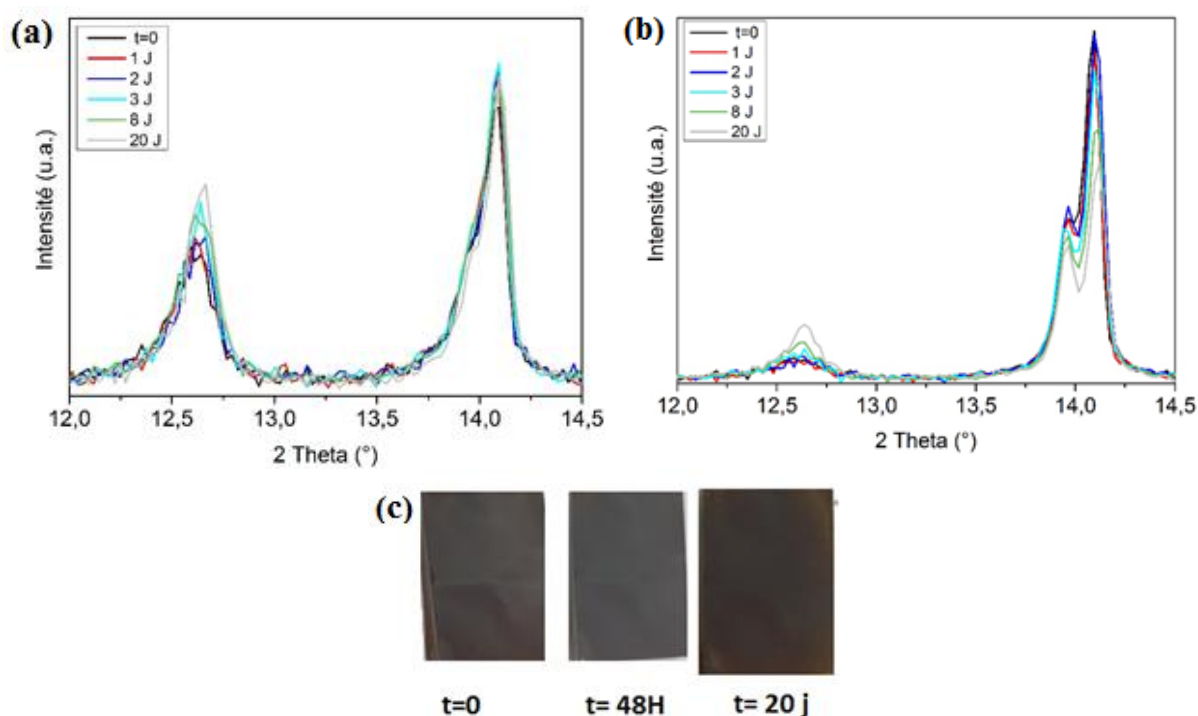
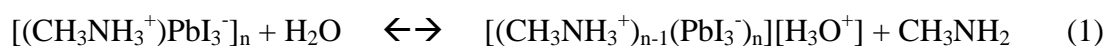


Figure IV- 18 : Diagrammes de diffraction de rayons X effectués sur des films de pérovskite déposés en deux étapes à différentes vitesses de rotation (a) 1000 rpm (b) 6000 rpm pour différents temps de vieillissement présentant le pic (001) du PbI_2 . (c) Photographie représentant l'évolution du film de pérovskite déposé à 6000 rpm au cours du temps après un stockage en atmosphère ambiante.

La dégradation de la pérovskite est très visible sur la photographie de la *Figure IV- 18.c*, sur laquelle il est possible de voir le changement de couleur du film au cours du temps qui passe de noir à jaune. La dégradation de la pérovskite en PbI_2 est en partie causée par son interaction avec l'humidité de l'air à cause de sa propriété hygroscopique. Ainsi, Frost et al. ont récemment proposé un mécanisme de décomposition de MAPbI_3 en présence d'eau [165, 166]. Les auteurs suggèrent que l'eau catalyse la décomposition de la pérovskite à travers les réactions décrites ci-dessous :



L'iodure d'hydrogène et la méthylamine ayant des points d'ébullition très faibles (-35.4°C et -6°C respectivement) existent à l'état gazeux à température ambiante. Dans un système ouvert, un dégagement continu de ces gaz favorise la décomposition.

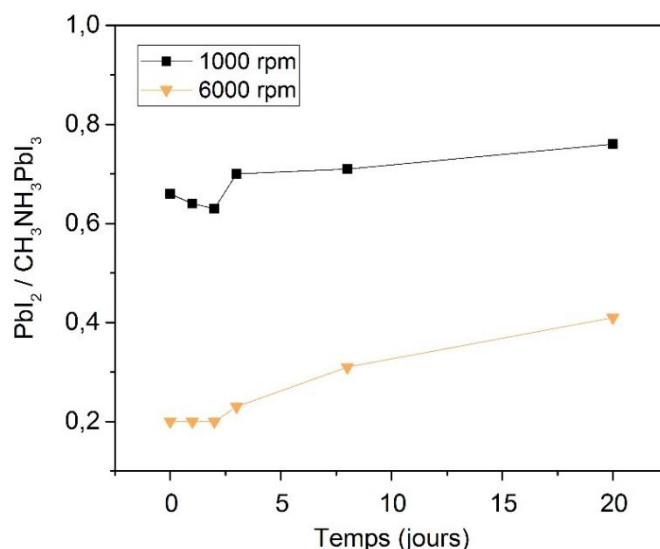
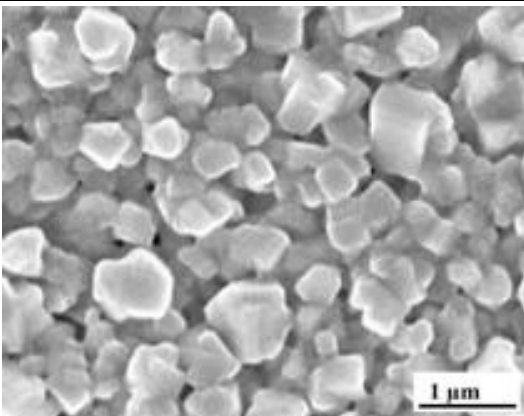
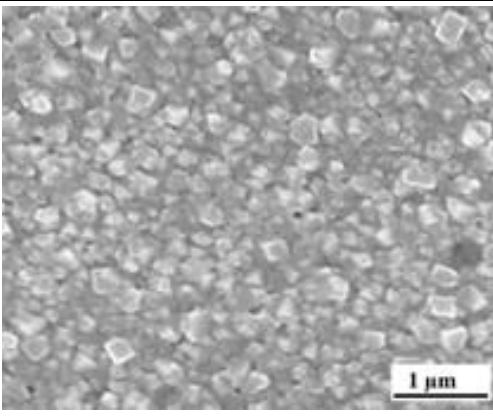


Figure IV- 19 : Évolution du rapport de pics DRX $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ au cours du temps pour des films de pérovskite déposés en deux étapes à différentes vitesses de rotation lors du dépôt du PbI_2 pendant la première étape du procédé.

1.2.3. Optimisation de la durée de trempage

Afin d'assurer une conversion la plus complète possible du PbI_2 en pérovskite durant la seconde étape de dépôt, l'influence du temps de trempage est étudiée dans cette partie. La vitesse de rotation au cours du dépôt de PbI_2 est fixée à 1000 et 6000 rpm, et chacun des films de PbI_2 est trempé dans la solution de MAI pendant 40 s, 1 min, 2 min ou 5 min. La *Figure IV- 20* représente les images MEB de films de pérovskite pour différentes durées de trempage durant la seconde étape du dépôt.

t_{trempage}	FTO	i-ZnO
	1000 rpm	6000 rpm
40 s		

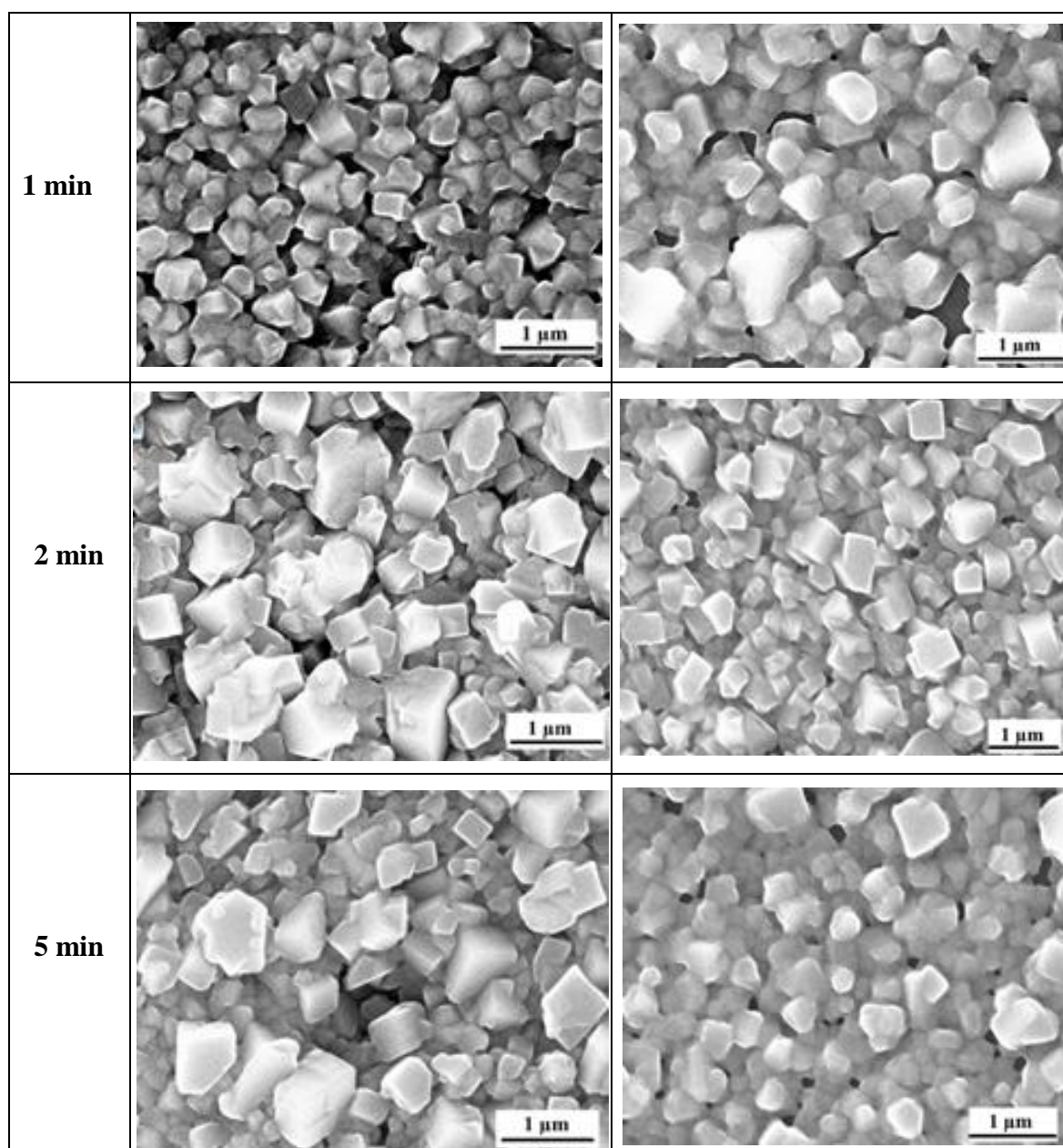


Figure IV- 20 : Images MEB de films de pérovskite déposés sur un substrat de $i\text{-ZnO}$ avec la méthode de dépôt en deux étapes pour différentes vitesses de spin-coating et durées de trempage.

De manière générale, la taille apparente des grains de pérovskite augmente dans un premier temps avec la durée de trempage puis diminue lorsque la durée est de 5 min. le couvremet de la surface du substrat est optimal pour une durée de trempage de 2 min. En effet, pour des durées inférieures ou supérieures on peut observer la présence de trous dans le film de pérovskite formé, espaces à travers lesquelles le HTM peut être ne contact directe avec le matériau de type n, ce qui pourrait provoquer de recombinaisons de charges.

La Figure IV- 21 représente les diagrammes de diffraction de rayons X effectués sur des films de pérovskite obtenus après conversion d'un film de PbI_2 déposé à 1000 rpm (Figure IV- 21.a) ou à 6000 rpm (Figure IV- 21.b) dans une solution de MAI. La proportion de PbI_2 restant dans chacun des films de pérovskite a été évaluée et est présentée sur la Figure IV- 21.c.

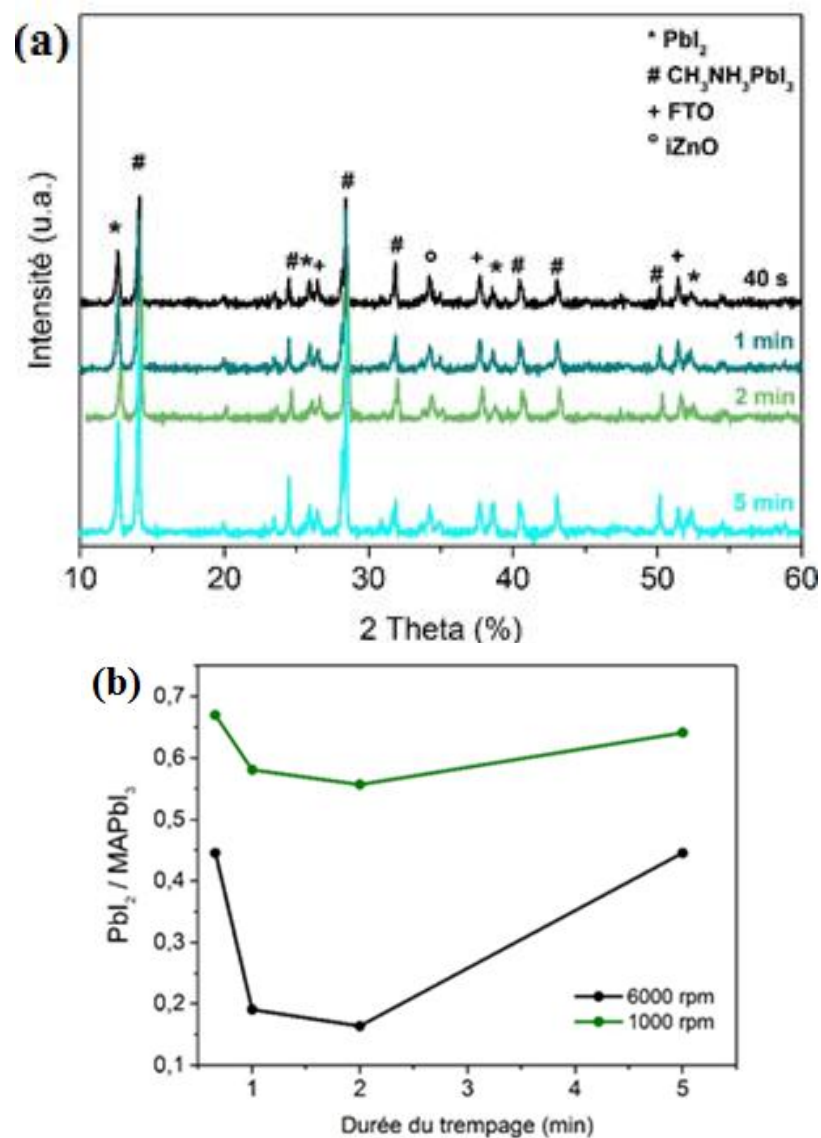


Figure IV- 21 : Influence du temps de trempage des films de PbI_2 dans une solution de MAI. (a) Diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur les films de pérovskite obtenus après conversion d'un film de PbI_2 déposé à 1000 rpm et (b) évolution du rapport des pics DRX $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ avec le temps de trempage calculé.

L'intensité du pic principal de PbI_2 décroît avec le temps de trempage avec une disparition quasi-totale pour une durée de trempage de 2 minutes lorsque le PbI_2 est déposé à vitesse élevée (6000 rpm). Cependant, pour des durées plus longues (5 minutes dans le cas présenté ici), le pic du PbI_2 réapparaît. Cela montre l'existence d'un temps optimal après lequel la

pérovskite devient instable et se décompose en PbI_2 et MAI. La même observation est faite lorsque le PbI_2 est déposé à faible vitesse de rotation (1000 rpm). Cependant, le ratio reste toujours supérieur à 0.5 ce qui signifie qu'il est difficile d'améliorer la transformation en jouant sur ce paramètre dans le cas où le film de PbI_2 avant conversion est très épais. Même si l'apparition d'une durée de trempage optimale est observée de manière reproductible, celle-ci varient entre 2 et 5 minutes d'une série d'échantillons à l'autre.

1.2.4. Conclusion

L'approche en deux étapes est une méthode efficace pour fabriquer les films de pérovskite ayant une absorbance élevée et une morphologie contrôlable. Afin d'éviter la présence de résidus de PbI_2 dans le film de pérovskite, et assurer une conversion complète et rapide du précurseur inorganique en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, l'étape de spin-coating doit être réalisée à vitesse élevée. En effet, une épaisseur trop élevée de PbI_2 résulte en une pénétration insuffisante du MAI laissant ainsi des quantités résiduelles importantes de PbI_2 dans le film de pérovskite. Une conversion totale lors du trempage dans une solution de MAI du PbI_2 déposé par voie liquide nécessite seulement quelques minutes contrairement au PbI_2 déposé sous vide qui nécessite au moins 1 heure de trempage [167].

2. Imprégnation d'une couche de ZnO nanoporeuse par la phase de pérovskite hybride

Cette partie présente l'imprégnation du ZnO nanostructuré dont la synthèse est décrite dans le chapitre III par la pérovskite dans le but d'obtenir des cellules solaires pérovskite comportant un contact de type n rugueux. Contrairement à la partie précédente où les deux techniques de dépôt ont été étudiées, les films de pérovskite ont été déposés uniquement avec la méthode en deux étapes. L'imprégnation du ZnO nanoporeux est une étape importante du procédé car il faut s'assurer que la pérovskite pénètre les pores du ZnO de manière homogène afin de créer un bon contact entre les deux matériaux pour obtenir de performances de cellules intéressantes. Les paramètres de dépôts ont été choisis d'après les résultats obtenus dans le cas de l'architecture plane (partie 1). Le spin-coating du film de PbI_2 au cours de la première étape du dépôt a été effectué à 6000 rpm puis a été trempé dans le MAI pendant 2 minutes au cours de la seconde étape. Un temps d'attente de 30 secondes est toujours respecté entre le dépôt de la solution de PbI_2 sur le film et le début du spin-coating permettant l'infiltration du

PbI_2 dans les pores du ZnO. Les substrats de ZnO nanoporeux ont été déposés sur du i-ZnO ou directement sur du FTO avec des épaisseurs différentes.

2.1. Aspect morphologique des dépôts

La *Figure IV- 22* montre que le film de PbI_2 semble pénétrer correctement les pores du ZnO nanoporeux. Cette observation est confirmée par une mesure EDX effectuée à l'interface entre le ZnO nanoporeux et la couche i-ZnO qui met en évidence la présence de plomb à cet endroit.

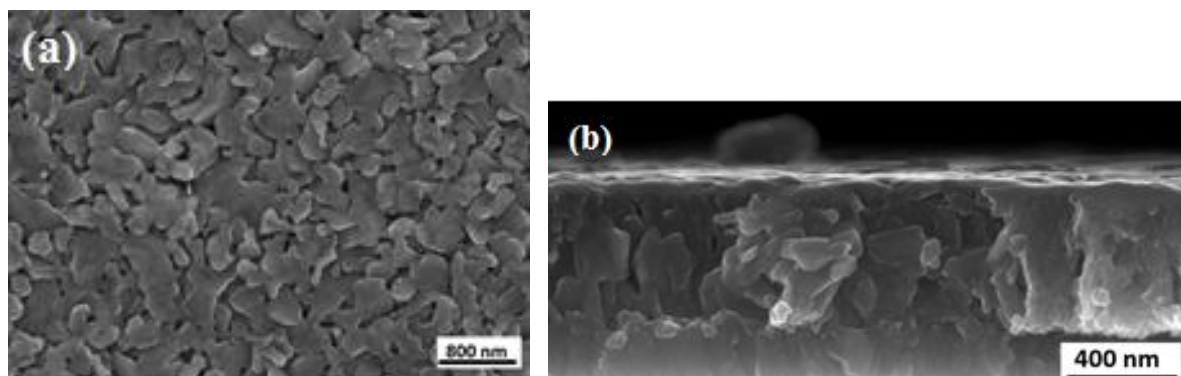


Figure IV- 22 : Images MEB de l'imprégnation du ZnO nanoporeux électrodéposé sur un substrat de FTO/i-ZnO par le PbI_2 en vue (a) de surface et (b) transverse.

De plus, le PbI_2 résiduel forme un film plan (capping layer) à la surface du ZnO nanoporeux. La faible épaisseur de ce « capping layer » est due soit à la quantité de PbI_2 déposée (100 μ L) qui suffit seulement à remplir les pores du ZnO soit à la vitesse de rotation élevée durant le spin-coating (6000 rpm). Il est aussi possible de remarquer que la morphologie du film de PbI_2 déposé à la surface du ZnO nanoporeux diffère de celle obtenue lorsque sur du i-ZnO, apparaissant comme moins compact.

Après trempage dans une solution de MAI pendant 2 min, la conversion du PbI_2 en pérovskite est observée et s'accompagne d'un changement de morphologie. Celle-ci est présentée sur les *Figure IV- 23* (ZnO nanoporeux électrodéposé sur un substrat de FTO) et *Figure IV- 24* (ZnO nanoporeux électrodéposé sur un substrat de FTO/i-ZnO) pour différentes épaisseurs de matériau nanoporeux

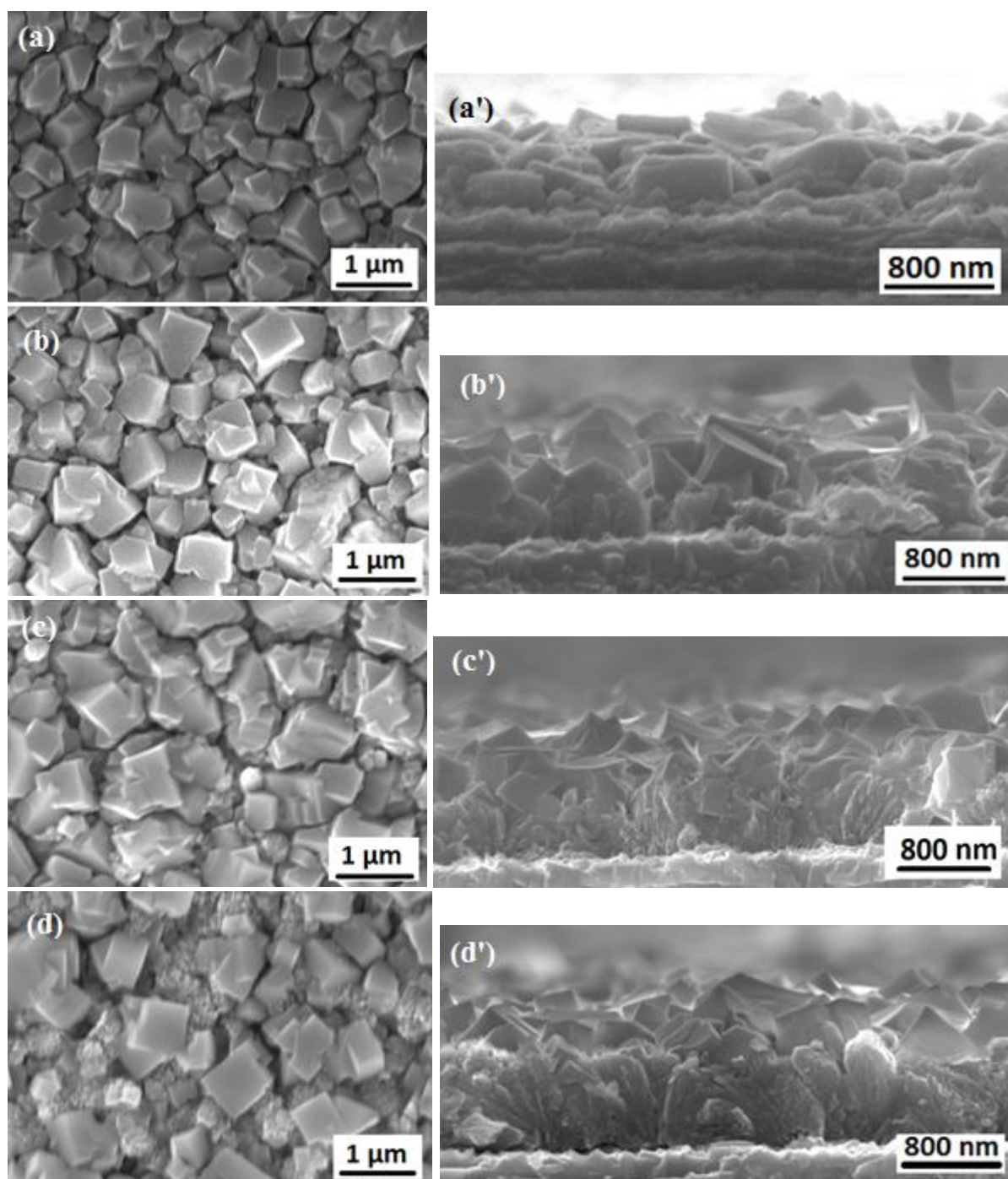


Figure IV- 23 : Images MEB en vue de surface (gauche) et en vue transverse (droite). Imprégnation de films de ZnO nanoporeux électrodéposés pour différentes quantités de charges (a) 0.08 C.cm^{-2} , (b) 0.16 C.cm^{-2} , (c) 0.31 C.cm^{-2} et (d) 0.63 C.cm^{-2} soit des épaisseurs équivalentes de 75, 150, 300 et 600 nm respectivement sur un substrat de FTO avec de la pérovskite déposée en deux étapes.

Après trempage du substrat verre/FTO/i-ZnO/np-ZnO/PbI₂ dans la solution de MAI/isopropanol, la couche fine et plane de PbI₂ formée à la surface du ZnO nanoporeux se transforme en grains de pérovskite de forme cubique. Il est possible de remarquer que la

surface du ZnO nanoporeux n'est pas totalement recouverte par la pérovskite lorsque l'épaisseur du ZnO nanoporeux est supérieure à 300 nm. Effectivement, pour des épaisseurs trop élevées, les grains de pérovskite formés sont de plus en plus dispersés laissant des espaces vides. Ceux-ci pourraient être comblés par le HTM provoquant un contact avec le ZnO nanoporeux et provoquant éventuellement des chemins de recombinaisons de charges. La quantité de PbI_2 déposée au cours de la première étape n'est pas suffisante pour à la fois remplir complètement les pores du ZnO nanoporeux et former une couche assez couvrante à sa surface pour les épaisseurs de ZnO les plus élevées. Il sera donc nécessaire d'ajuster les paramètres de dépôts du PbI_2 (quantité, vitesse et durée de spin-coating) dans le but de former un film de PbI_2 assez épais qui permettra ainsi de former un film de pérovskite couvrant.

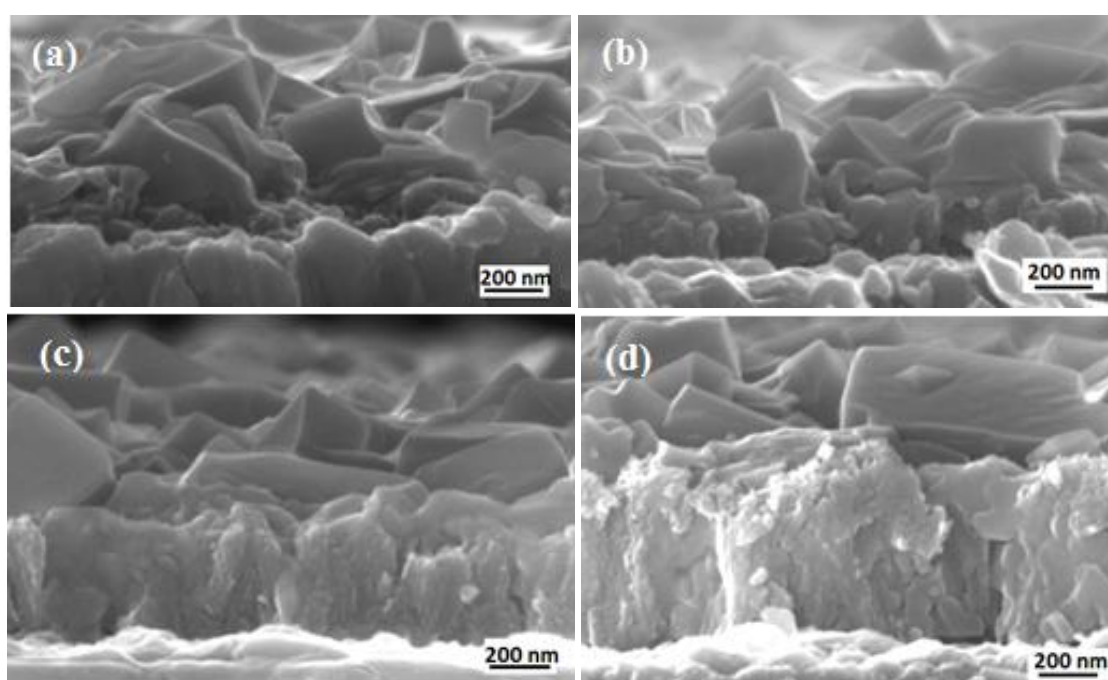


Figure IV- 24 : Images MEB en vue transverse. Imprégnation de films de ZnO nanoporeux électrodéposés pour différentes quantités de charges (a) $0.08 C.cm^{-2}$, (b) $0.16 C.cm^{-2}$, (c) $0.31 C.cm^{-2}$ et (d) $0.63 C.cm^{-2}$ directement sur un substrat de FTO/i-ZnO avec de la pérovskite déposée en deux étapes.

2.2. Influence sur la transmission optique

La Figure IV- 25 compare les transmissions obtenues pour des architectures planes et nanostructurée. L'épaisseur de ZnO nanoporeux considérée ici est de 600 nm et le film de pérovskite est déposé en deux étapes avec une vitesse de rotation de 6000 rpm et un temps de trempage de 40 s.

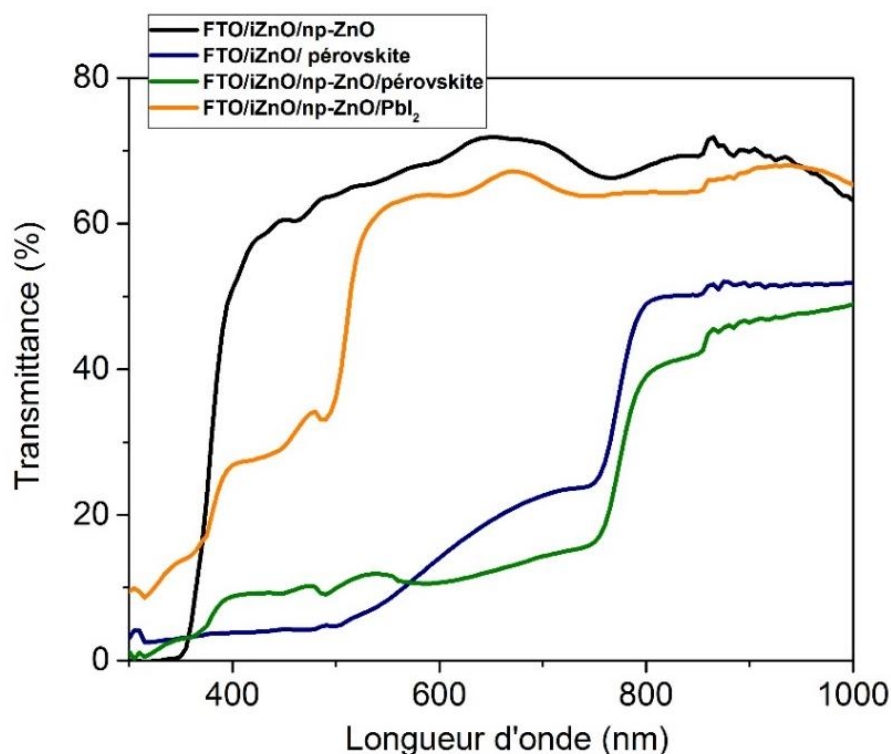


Figure IV- 25 : Spectres de transmission sur les structures FTO/i-ZnO/np-ZnO, FTO/i-ZnO/np-ZnO/PbI₂, FTO/i-ZnO/np-ZnO/pérovskite et FTO/i-ZnO/pérovskite.

D'après les spectres de transmission ci-dessus, les architectures de type FTO/i-ZnO/np-ZnO/pérovskite et FTO/i-ZnO/np-ZnO/pérovskite présentent des transmissions de formes similaires. Sur tout le domaine du visible, la transmittance est stabilisée aux alentours de 10 % dans le cas d'une architecture nanostructurée. L'absorbance est même légèrement supérieure à celle d'une structure plane sur la gamme 600 - 800 nm.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié différentes conditions expérimentales permettant l'obtention de film de pérovskite aux propriétés spécifiques déposé dans un premier temps sur un substrat de FTO/i-ZnO. Outre la caractérisation des films déposés, l'objectif de ce chapitre a été de trouver les conditions adéquates pour réaliser une couche de pérovskite répondant critères imposés pour pouvoir être utilisé en tant qu'absorbeur dans les cellules solaires à base de pérovskite. Pour cela nous avons tout d'abord étudié de méthodes de dépôt en solution ; en une et deux étapes. La caractérisation des films déposés a révélé que la seconde technique permet l'obtention d'un film plus homogène et plus couvrant avec une très bonne absorption dans le domaine du visible. Les paramètres de dépôt ont aussi été optimisés avec une vitesse de spin-coating fixée à 6000 rpm et une durée de trempage dans le MAI à 2 min.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons vu que l'avantage potentiel d'une architecture nanostructurée est qu'elle permet d'avoir une grande surface d'échange entre le ZnO et la pérovskite pour une séparation des porteurs de charges efficaces. Le film de ZnO nanoporeux n'a en effet pas d'impact sur l'absorption de l'empilement des couches. À travers le contrôle de l'épaisseur et de la porosité du ZnO nanoporeux ainsi que de la formation du film de PbI_2 , les cristaux de pérovskite remplissent les pores du film de ZnO tout en formant une couche superficielle à sa surface.

Chapitre V. Élaboration et caractérisation de cellules solaires à base de pérovskite hybride

Dans ce chapitre, nous étudions les performances des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskite hybride incluant le ZnO comme couche transporteuse d'électrons et bloqueuse de trous. La morphologie du ZnO étant largement adaptable, deux types d'architectures sont considérés, l'une plane et l'autre nanostructurée. Les empilements testés sont les suivants : FTO/ZnO-compact/pérovskite/spiro-OMETAD/Au et FTO/ZnO-compact/np-ZnO/pérovskite/spiro-OMETAD/Au. Le remplacement du TiO₂ par le ZnO qui est l'objectif de cette étude nécessite une optimisation de ces différentes structures pour aboutir à des performances similaires. Dans le chapitre III, nous avons montré que du point de vue optique, électrique, cristallographique et morphologique, le ZnO possède des propriétés adéquates pour être utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite hybride. Dans ce chapitre, des couches compactes ou nanostructurées déposées en faisant varier différents paramètres (épaisseurs, structuration, substrat) sont intégrées dans des dispositifs solaires. Étant donné les problèmes d'homogénéité du film de pérovskite que nous avons rencontrés avec le procédé de dépôt en une étape, seul le procédé en deux étapes est étudié dans ce chapitre.

1. Architecture plane

1.1. Optimisation de l'épaisseur de la couche de ZnO compacte

Une première série de cellules solaires a été réalisée avec une architecture plane avec différentes épaisseurs de ZnO intrinsèque déposée par pulvérisation cathodique : 25, 50, 100 et 150 nm. Pour le dépôt de la couche de pérovskite, la vitesse de spin-coating pour le PbI₂ et la durée de trempage dans la solution de MAI sont respectivement fixées à 6000 rpm et 40 s. Les caractéristiques J-V (à l'obscurité et sous illumination) obtenues pour une surface active de 0.175 cm² sont présentées sur la *Figure V- 1* et les paramètres électriques mesurés dans le sens des potentiels décroissants des meilleures cellules sont présentés dans *Table V- 1*.

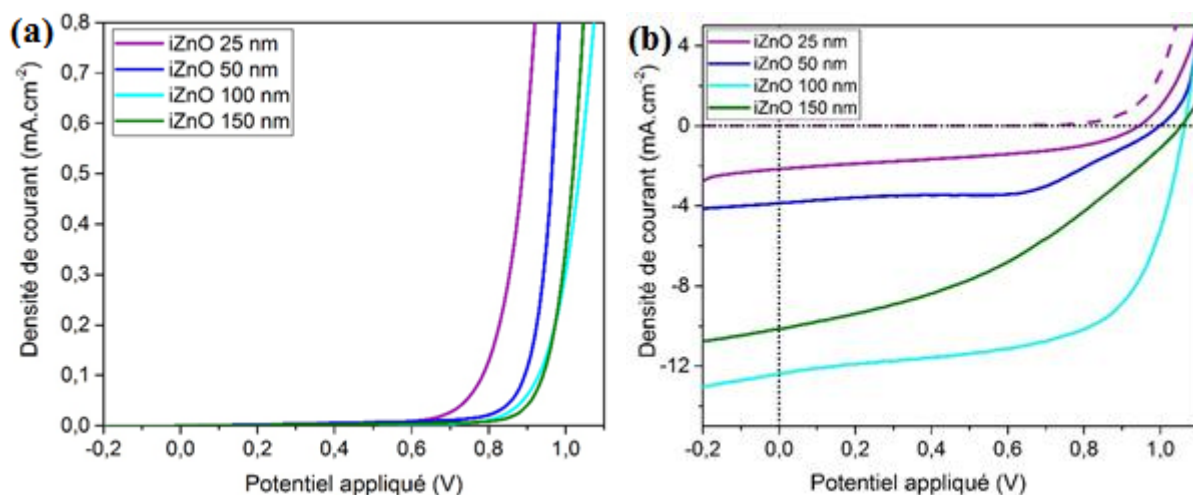


Figure V- 1 : Courbes J-V pour un empilement FTO/i-ZnO/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMETAD/Au avec différentes épaisseurs de couches de i-ZnO (a) à l'obscurité et (b) sous illumination.

Épaisseur de i-ZnO (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
25	0.94	2.15	42.7	0.8
50	1.01	3.8	55.8	2.1
100	1.06	12.3	62.5	8.2
150	1.06	10.1	38.2	4.1

Table V- 1 : Paramètres électriques des meilleures cellules solaires obtenues pour des films de i-ZnO de différentes épaisseurs.

La forme des caractéristiques de diode obtenue à l'obscurité est fortement liée à l'épaisseur de la couche de ZnO intrinsèque. Les courbes sont en effet décalées vers des potentiels de plus en plus grands lorsque l'épaisseur augmente. Cet effet peut être lié à la diminution du courant à l'obscurité probablement dû à une diminution des recombinaisons à l'interface entre la pérovskite et le contact de type n. Le FTO est un semi-conducteur dégénéré de type n, les électrons présents dans sa bande de conduction sont susceptibles de recombiner avec un trou de la bande de conduction de la pérovskite apparu sous illumination. L'impact de la couche intrinsèque est également clairement visible sur les paramètres électriques des diodes mesurés sous illumination. Les cellules sans couche bloqueuse de trous ou celles comportant une couche bloqueuse de trous de faible épaisseur (25 ou 50 nm) présentent une très faible densité de courant qui est l'origine des mauvaises performances obtenues. Aucun court-circuit important n'est visible sur les courbes J-V mesurées à

l'obscurité, cela peut donc être attribué à des recombinaisons très importantes entre les électrons et les trous à l'interface FTO/pérovskite. L'augmentation concomitante du courant de court-circuit et du potentiel de circuit ouvert avec l'épaisseur de i-ZnO semble confirmer que le fait que cette couche bloque de manière efficace les trous et passive la surface du FTO. Cependant, une couche trop épaisse de i-ZnO (150 nm) augmente la résistance série affectant de manière importante le facteur de forme et affecte ainsi les performances de la cellule solaire. Une épaisseur optimale est trouvée autour de 100 nm avec un rendement de 8.2 %, un courant de court-circuit de $12.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, un potentiel de court-circuit de 1.02 V et un facteur de forme de 62.5 %. Cette valeur d'épaisseur sera fixe pour toute la suite de l'étude.

1.2. Optimisation des paramètres de dépôts de la couche de pérovskite

Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre IV, une méthode de dépôt en deux étapes consistant premièrement à déposer un film de PbI_2 par spin-coating puis à effectuer un trempage de ce film dans la solution de MAI a été utilisée. L'influence de la vitesse de spin-coating et de la durée de trempage sur les performances des cellules solaires pérovskite a été étudiée tout en gardant la concentration des précurseurs constante (460 mg/ml de PbI_2 dans du DMF et 10 mg/ml de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ dans de l'isopropanol).

1.2.1. Influence de la vitesse de spin-coating durant le dépôt de PbI_2

Le premier paramètre ayant été étudié est la vitesse de rotation durant le dépôt du film de PbI_2 car un contrôle fin des propriétés du film de PbI_2 est crucial afin de maîtriser celles de la couche de pérovskite qui en résulte et par conséquent les performances de cellules solaires. Dans cette partie, les films de pérovskite sont déposés sur un substrat de i-ZnO pour différentes vitesses de spin-coating du PbI_2 (1000, 2000, 4000, 6000 rpm) aboutissant à des épaisseurs de films de PbI_2 allant de 710 à 85 nm. La durée du trempage dans la solution de MAI est fixée à 2 min aboutissant à des films de pérovskite d'épaisseurs variant de 930 à 300 nm en fonction de la vitesse de rotation. Les courbes J-V (à l'obscurité et sous illumination) de cette série de cellules obtenues pour une surface active de 0.175 cm^2 sont présentées sur la *Figure V- 2* et les paramètres électriques mesurés dans le sens des potentiels décroissants et croissants des meilleures cellules sont présentés dans la *Table V- 2*. La performance des cellules qui est fortement liée aux conditions de dépôt est maximum pour les couches de PbI_2 les plus fines (obtenues avec les vitesses de spin-coating les plus élevées). Cette augmentation est en particulier due à une amélioration du courant de court-circuit. Cette

tendance qui est à l'opposé de celle obtenue sur l'absorption à partir des mesures optiques présentées dans le chapitre IV montre que ce facteur n'est pas le principal facteur limitant de la cellule dans le cas présenté. De plus, la différence observée entre les spectres d'absorption peut être largement compensée par la réflexion de la lumière au niveau du contact d'or qui a tendance à augmenter l'épaisseur optique de la couche de pérovskite.

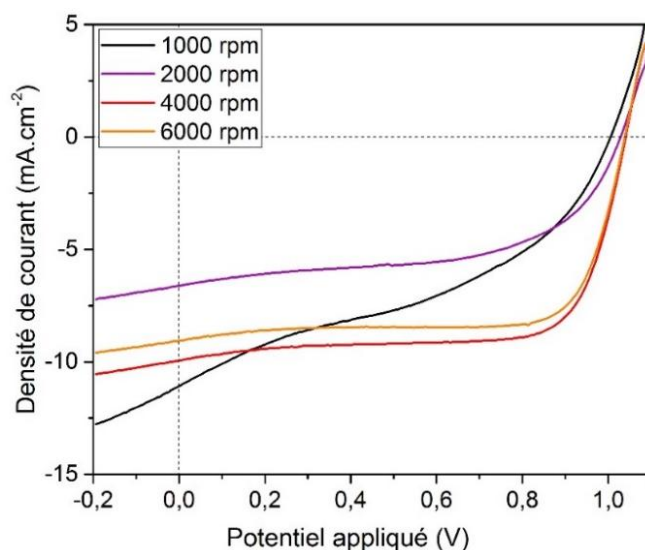


Figure V- 2 : Courbes J-V mesurées sous illumination dans le sens des potentiels décroissants pour différentes vitesses de dépôt du PbI_2 .

Sens de balayage des potentiels	Vitesse de rotation (rpm)	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
Décroissant	1000	1	11.0	39	4.3
Croissant		0.94	7.3	21	1.5
Décroissant	2000	1	5.4	77	4.4
Croissant		0.98	4.3	37	1.5
Décroissant	4000	1	10	71	7.3
Croissant		1	6.7	41	2.8
Décroissant	6000	1	9	73	6.9
Croissant		0.98	4.5	45	2

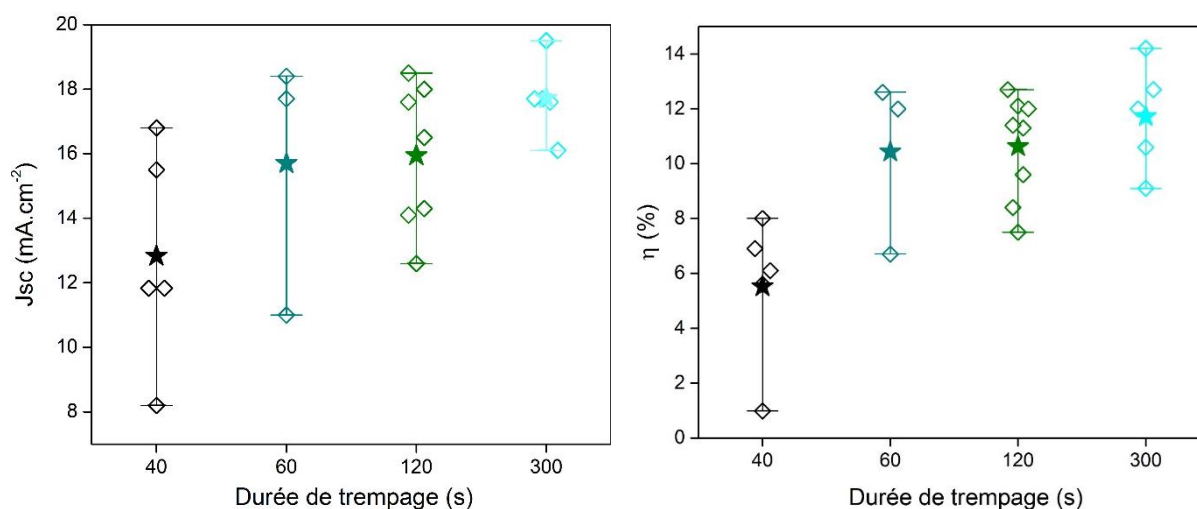
Table V- 2 : Paramètres photovoltaïques des meilleures cellules obtenues pour différentes vitesses de rotation de spin-coating et une durée de trempage dans le MAI fixée à 40 secondes mesurées dans le sens des potentiels croissants et décroissants.

Le fait que les meilleures performances soient obtenues pour les épaisseurs de pérovskite les plus faibles peut être d'une part attribué à la longueur de diffusion des porteurs de charges

dans la pérovskite tri-iodée qui est de l'ordre quelques centaines de nanomètres. En effet, pour les vitesses de rotation les plus faibles, les épaisseurs du film de pérovskite peuvent être plus élevées que la longueur de diffusion des porteurs de charge photogénérés. Ces dernières ne peuvent alors pas être extraites de manière efficace avant recombinaison. De plus, les faibles rendements obtenus pour les vitesses de rotation les plus basses peuvent s'expliquer par la présence de PbI_2 résiduel dans le film de pérovskite dû à une épaisseur de film de PbI_2 initialement trop épais. Cette transformation incomplète en pérovskite peut également être à l'origine de la large dispersion des données pour les cellules fabriquées dans les meilleures conditions montrant la faible reproductibilité du procédé de synthèse. Afin d'améliorer la conversion de PbI_2 , différentes durées de trempage dans la solution de MAI ont été testées.

1.2.2. Influence de la durée de trempage dans la solution de MAI

Dans cette partie, la vitesse de rotation est fixée à 6000 rpm et le trempage dans la solution de MAI est effectué pendant 40 s, 1 min, 2 min ou 5 min. Les paramètres électriques mesurés dans le sens des potentiels décroissants en faisant varier la durée de trempage dans la solution de MAI sont présentés sur la *Figure V- 3*.



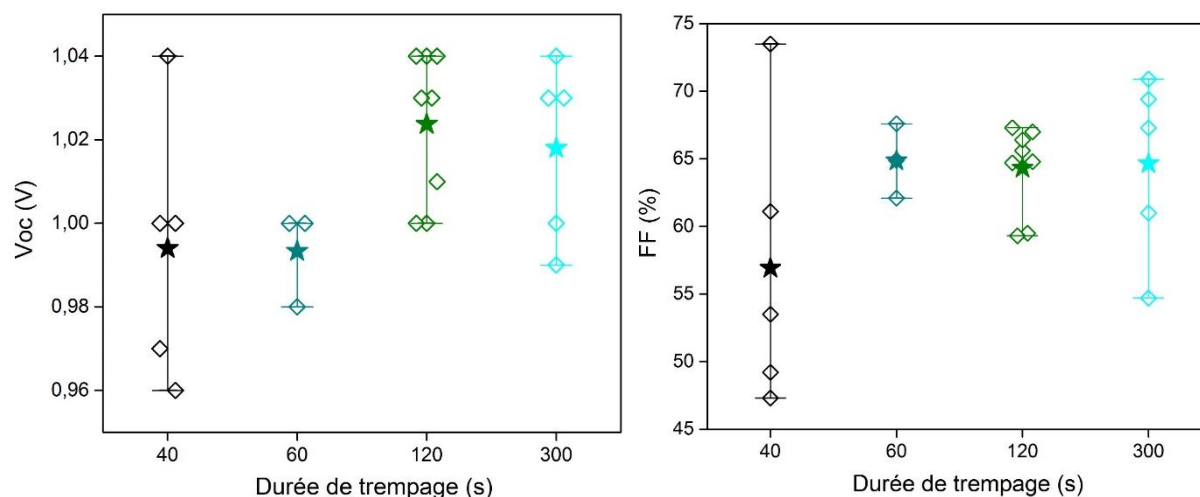


Figure V- 3 : Paramètres électriques de cellules solaires à base de pérovskite mesurés sous illumination obtenues en faisant varier la durée du trempage dans le MAI. (étoile = moyenne)

Les principaux impacts de l'augmentation de la durée de trempage sont les améliorations du courant de court-circuit et du facteur de forme. De plus, la dispersion des données est réduite en particulier pour le courant de court-circuit mettant en évidence une meilleure fiabilité de la croissance de la pérovskite. Un rendement maximal de 14.2 % ($V_{OC} = 1.03$ V, $J_{SC} = 19.5$ mA.cm⁻², FF = 70.8 %) pour une surface active de 0.175 cm² est mesuré dans le sens des potentiels décroissants. Les courbes J-V (à l'obscurité et sous illumination) des meilleures cellules obtenues sont présentées sur la Figure V- 4 et les paramètres électriques mesurés dans le sens des potentiels décroissants et croissants dans la Table V- 3.

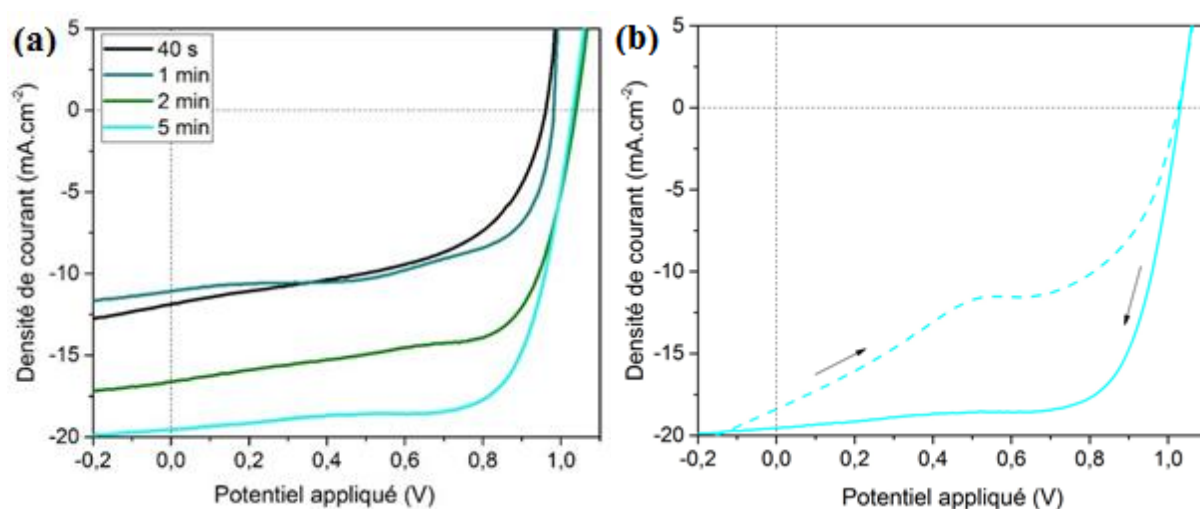


Figure V- 4 : (a) Courbes J-V mesurées dans le sens des potentiels décroissants un empilement FTO/i-ZnO/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMETAD/Au pour une vitesse de dépôt du PbI₂ fixée à 6000 rpm et différentes durées de trempage dans le MAI et (b) phénomène d'hystérésis observé pour la meilleure cellule.

Sens de balayage des potentiels	Temps de trempage	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm⁻²)	FF (%)	PCE (%)
Décroissant	40 s	0.96	11.8	54	6.1
Croissant		0.86	9.1	29.7	2.4
Décroissant	1 min	0.98	10.1	62	6.7
Croissant		0.88	3.7	35.7	1.2
Décroissant	2 min	1.04	16.6	65.6	11.3
Croissant		0.95	7.5	35.1	2.5
Décroissant	5 min	1.03	19.5	70.8	14.2
Croissant		1.03	18.4	43.2	8.1

Table V- 3 : Paramètres photovoltaïques des meilleures cellules obtenues pour une vitesse de dépôt du PbI₂ fixée à 6000 rpm et différentes durées de trempage dans le MAI.

La performance de la cellule record est beaucoup plus faible lorsque le balayage de potentiel est effectué dans le sens opposé. Cet effet d'hystérésis est souvent observé dans le cas de cellules solaires à base de pérovskite de géométrie plane notamment avec le TiO₂. Ce phénomène électrique n'est pas totalement compris, mais il est attribué à différentes causes physiques telles qu'à la présence d'une très grande densité de défauts à l'intérieur ou à la surface du matériau qui pourrait être généré par des migrations d'ions [168, 169]. L'hystérésis peut également être liée à une vitesse de transfert de charge insuffisante à l'interface pérovskite/ZnO. Ce déficit est particulièrement marqué dans le cas des contacts à géométrie non mésoporeuse [158, 170]. La mesure du rendement quantique de la meilleure cellule est présentée sur la *Figure V- 5*. La courbe met en évidence un rendement de conversion des photons incidents relativement constant (entre 62 % et 69 %) sur un large domaine de longueurs d'onde (400 – 710 nm). La comparaison entre la courbe de transmission du substrat verre/ZnO (qui représente le maximum pouvant être absorbé par la couche de pérovskite) de l'EQE de la cellule complète permet de déterminer un rendement de collecte compris entre 93 et 100 %. Une largeur de bande interdite de 1.57 eV pour la pérovskite peut être extraite à partir la partie décroissante de l'EQE dans le domaine du proche IR. Le courant obtenu après intégration de l'EQE (18 mA.cm⁻²) est plus faible que celui mesuré à partir de la courbe J-V. Cette différence notable qui n'est pas parfaitement comprise pourrait être partiellement due à la présence d'une grande densité de défauts dans la structure de la cellule qui impacte la

densité de courant lorsque celle-ci est mesurée sous un faible flux incident comme dans le cas de l'EQE mesurée en mode statique.

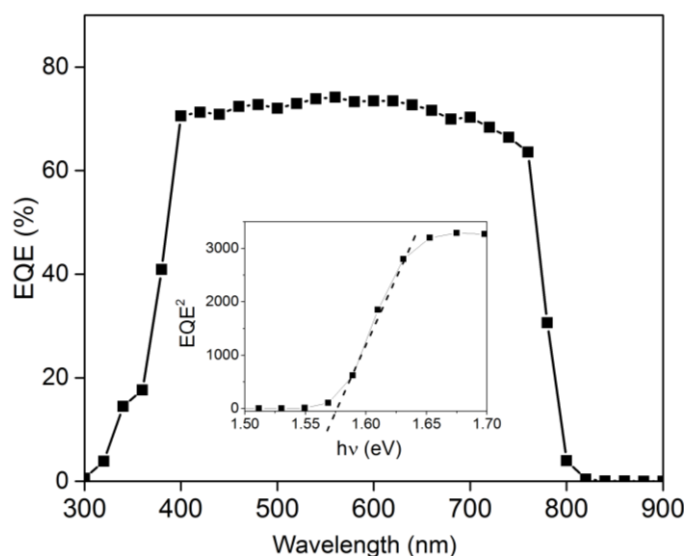


Figure V- 5 : Mesure d'efficacité quantique de la meilleure cellule et détermination du gap de la pérovskite.

1.3. Encapsulation et stabilité des cellules

1.3.1. Méthode d'encapsulation

Malgré les améliorations importantes dans les méthodes de fabrication des dispositifs réalisées au cours des dernières années, une des préoccupations importantes pour ce type de cellules solaires est leur stabilité. Nous avons effectivement identifié une dégradation rapide des cellules réalisées principalement due à l'attaque du film de pérovskite par l'humidité présente dans l'air ambiant. Afin d'étudier la stabilité sur un plus long terme de ces cellules, des tests d'encapsulation de la cellule ont été effectués. Les cellules ont été encapsulées à l'aide d'une résine époxy (Araldite®). Une goutte de cette résine est déposée sur le contact d'or après élaboration de la cellule puis étalée sur toute la surface à l'aide d'un morceau de verre plat qui va permettre une protection optimale. Il s'agit donc d'une encapsulation verre/cellule/verre. La *Figure V- 6* montre la photographie d'une cellule complète avant et après encapsulation. La pérovskite qui est présente autour du contact d'or réagit avec la résine en devenant transparente, seule la partie se trouvant sous le contact métallique garde sa couleur de base (*Figure V- 6.c*). La réaction causant cette « disparition » de la pérovskite reste encore inconnue, mais elle permet de délimiter parfaitement la surface active de la cellule.

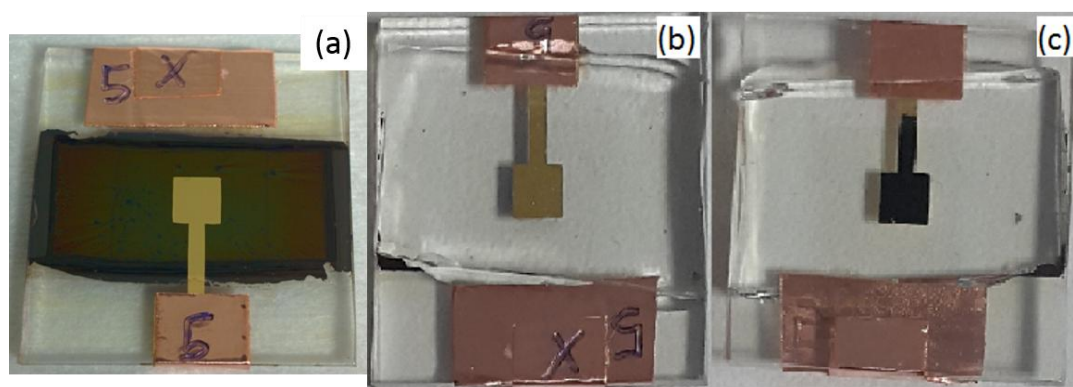


Figure V- 6 : Photographie d'une cellule complète (a) et (b, c) après encapsulation.

1.3.2. Stabilité des cellules

La stabilité de cellules solaires élaborées dans une architecture plane dans les mêmes conditions que précédemment a été étudiée. L'épaisseur de la couche de i -ZnO est de 100 nm et la pérovskite est déposée en deux étapes avec une vitesse de spin-coating et une durée de trempage respectivement fixés à 6000 rpm et 2 min. Les performances des cellules (Figure V- 7) sont régulièrement mesurées sur 176 jours. La figure présente les évolutions de deux cellules présentant des rendements équivalents, l'une ayant subi une encapsulation et l'autre étant simplement stockée sous vide primaire entre deux mesures. Après une première mesure, effectuée juste après l'élaboration des cellules, les deux cellules ont été stockées sous vide primaire durant une nuit. De manière générale, durant les premières heures de stockage les performances des cellules varient largement. Le courant de court-circuit est partiellement affecté. Cette évolution rapide pourrait expliquer le décalage entre le J_{SC} calculé à partir de la mesure EQE et celle obtenue à partir de la courbe J-V observé dans la partie précédente. Elle peut être attribuée à l'évaporation de traces résiduelles de solvant présentes dans la couche après la croissance de la pérovskite. Dans l'exemple présenté sur la Figure V- 7, le rendement atteint un maximum de 12 % après cette première étape. Les jours suivants, la cellule n° 1 est stockée sous vide entre deux mesures de cellules successives et la cellule n° 2 est encapsulée puis stockée en atmosphère ambiante. Les deux cellules évoluent alors de la même manière en fonction du temps avec une décroissance monotone des performances principalement due à diminution du facteur de forme chutant de 70 % à 50 % sur 50 jours. Celui-ci reste alors constant entre 50 et 170 jours pour la cellule n° 2, mais chute à 37 % pour la cellule n° 1 au bout de 170 jours. Au contraire, le potentiel de circuit ouvert reste remarquablement stable sur toute la durée et le courant de court-circuit sur 70 jours.

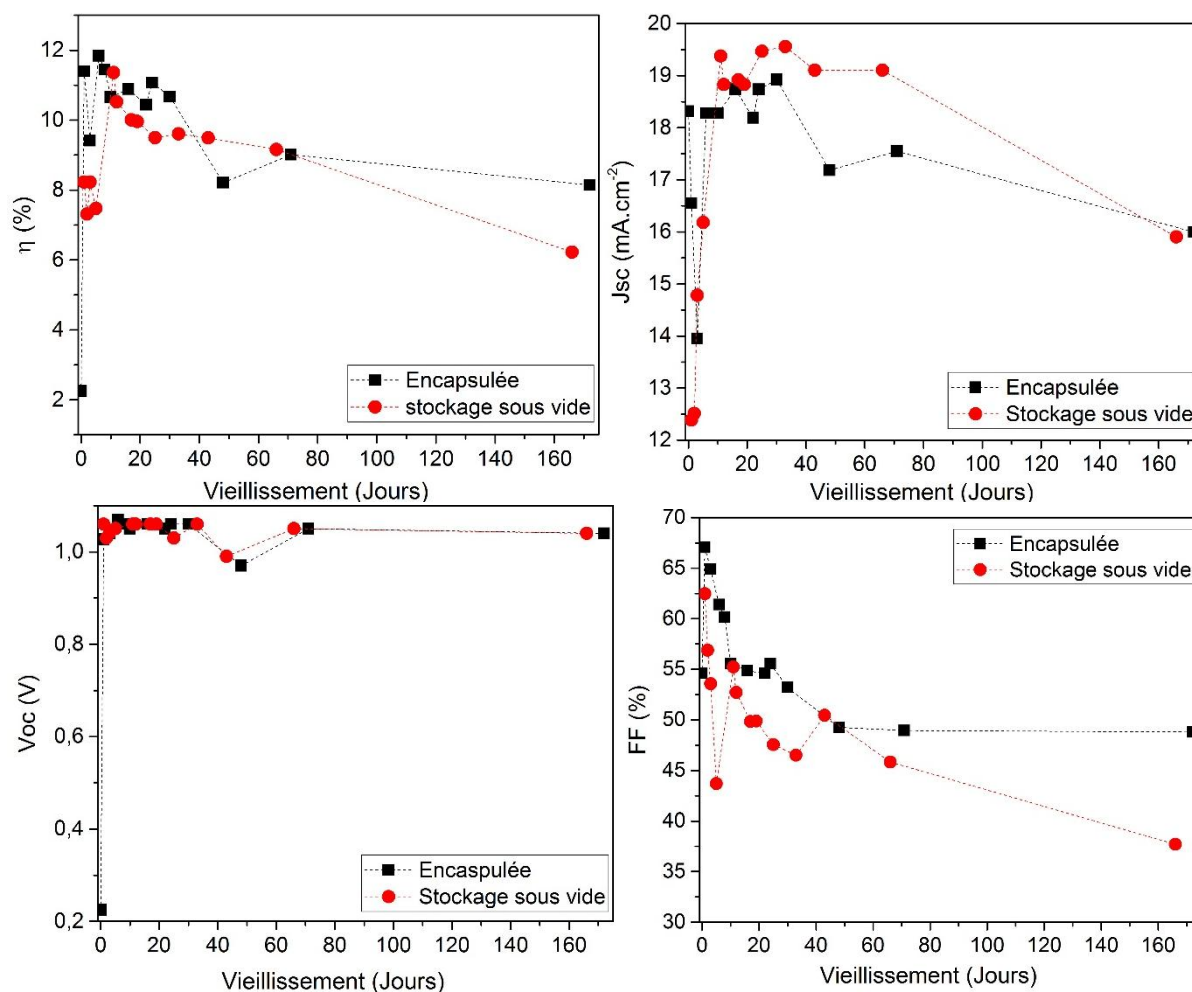


Figure V- 7 : Évolution des performances photovoltaïques de deux cellules solaires dans une architecture plane stockées sous vide (points rouges) et à l'air ambiant avec encapsulation.

La diminution du facteur de forme peut être attribuée à plusieurs facteurs. Il peut être dû à une diminution progressive de la conductivité du spiro-OMETAD, ce composant a en effet souvent été identifié comme étant l'une des principales sources d'instabilité dans la structure de la cellule. D'autre part, Li et al. ont démontré que MAPbI₃ pouvait être corrodée par le composé 4-tBP qui est un additif important dans le spiro-OMETAD. La corrosion a lieu car le 4-tBP est capable de dissoudre la pérovskite et de former un complexe de type (Pb₂(4-tBP)_x [171]. Enfin, la dégradation des performances des cellules peut aussi être due à la migration des ions iode provoquant une oxydation du contact métallique [172]. Dans ce cas, le facteur de forme est fortement impacté du fait d'une augmentation de la résistance de contact.

2. Architecture nanostructurée

Dans une architecture nanostructurée, une couche d'oxyde nanoporeuse est ajoutée entre la couche collectrice d'électrons et la couche de pérovskite. Dans cette partie, nous présentons l'étude de l'influence de l'introduction d'une couche nanoporeuse de ZnO sur les performances des cellules solaires à base de pérovskite. Deux types d'empilements sont testés. Dans le premier cas, la couche nanoporeuse est déposée sur un substrat de FTO/i-ZnO où l'épaisseur de i-ZnO est fixée à 100 nm et dans le second cas directement sur un substrat de FTO. Quelque soit le substrat, le ZnO est déposé par voie électrochimique en présence d'un agent structurant (éosine) comme présenté dans le chapitre III. L'influence de l'épaisseur contrôlée via la quantité de charge de la couche de ZnO nanoporeux est étudiée. La pérovskite est déposée via le procédé en deux étapes avec vitesse rotation fixée à 6000 rpm durant la première étape et un temps de trempage de 5 min dans la solution de MAI. L'intérêt principal que présente l'ajout de cette couche nanoporeuse est l'éventuelle diminution de la distance de parcours des porteurs de charges générés au sein du film de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Contrairement au cas de la structure plane, ici, la pérovskite ne forme pas un film plan épais, mais est principalement confinée dans les pores du ZnO nanoporeux, ce qui assure une collecte plus rapide des charges avant que celles-ci ne se recombinent dans la pérovskite. Cela effectivement été démontré dans le cas des dispositifs solaires base de TiO_2 [169]. La *Figure V- 8* présente les courbes J-V pour un empilement FTO/np-ZnO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /spiro-OMETAD/Au (sans i-ZnO) et les paramètres électriques mesurés dans le sens des potentiels décroissants et croissants des meilleures cellules sont présentés dans la *Table V- 4*.

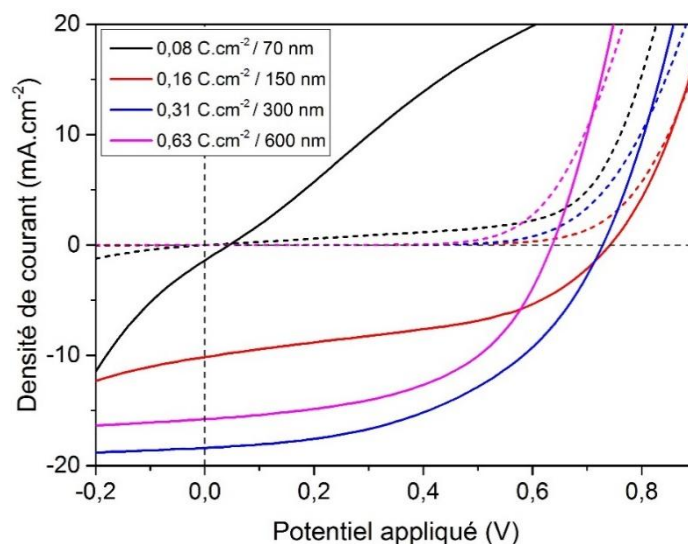


Figure V- 8 : Courbes J-V mesurées sous éclairciment et à l'obscurité dans le sens des potentiels décroissants pour un empilement FTO/np-ZnO/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMETAD/Au pour différentes épaisseurs de np-ZnO

Épaisseur de np-ZnO (nm)	Densité de charge équivalente (C.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	PCE (%)	FF (%)
70	0.08	0,04	1,4	0,015	24,0
150	0.16	0,74	10,2	3,46	45,8
300	0.31	0,73	18,4	6,43	48,0
600	0.63	0,64	16,7	5,22	52,0

Table V- 4 : Paramètres photovoltaïques des meilleures cellules obtenues pour un empilement FTO/np-ZnO/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMETAD/Au pour différentes épaisseurs de np-ZnO.

On constate une évolution croissante des performances des cellules avec l'épaisseur du film de ZnO nanoporeux avec un rendement maximal de 6.43 % obtenu pour une épaisseur de 300 nm. Les rendements obtenus sont beaucoup plus faibles que ceux mesurés en architecture plane principalement à cause du faible V_{oc}. Effectivement, en absence de couche compacte entre le FTO et le ZnO nanoporeux, la pérovskite qui s'infiltré dans les pores de ce dernier va être en contact avec le FTO. Cela se traduit alors par des recombinaisons de charges affectant ainsi le V_{oc} donc les performances des cellules. Cela est particulièrement visible pour une très faible densité de charge de ZnO électrodéposé (0.08 C.cm⁻²) pour laquelle le V_{oc} est presque nul. Ces résultats montrent donc la nécessité de la présence d'une couche supplémentaire de ZnO qui doit être compacte et couvrante afin d'éviter les recombinaisons de charges qui affectent de manière drastique les performances des cellules. Dans l'objectif d'améliorer les

performances de cellules, une couche de i-ZnO d'épaisseur 100 nm déposée par pulvérisation cathodique a été ajoutée entre le FTO et le ZnO nanoporeux. Les courbes J-V pour un empilement FTO/i-ZnO/np-ZnO/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMETAD/Au sont présentées sur la *Figure V- 9* et les paramètres électriques mesurés dans le sens des potentiels décroissants et croissants des meilleures cellules sont présentés dans la *Table V- 5*.

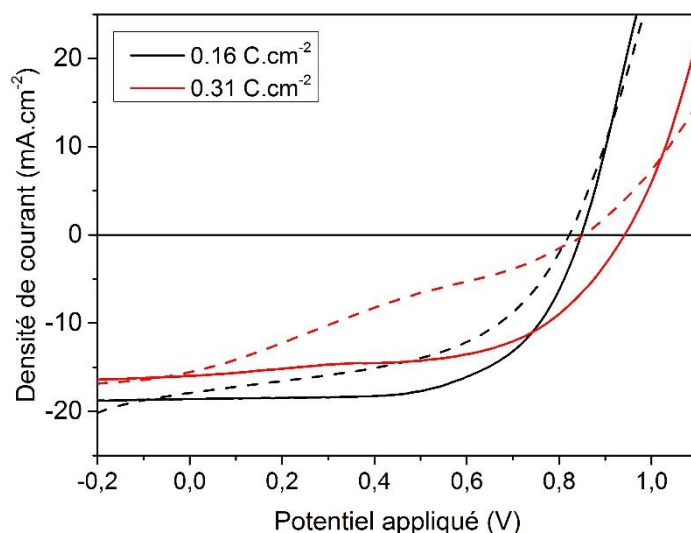


Figure V- 9 : Courbes J-V mesurées sous éclairage dans le sens des potentiels décroissants (traits pleins) et croissants (pointillés) pour un empilement FTO/i-ZnO/np-ZnO/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMETAD/Au pour différentes épaisseurs de np-ZnO.

Épaisseur de np-ZnO (nm)	Densité de charge équivalente (C.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	PCE (%)	FF (%)
150	0,16	0,85	18,6	9,74	61,88
300	0,31	0,94	15,99	8,46	56,19

Table V- 5 : Paramètres photovoltaïques des meilleures cellules obtenues pour un empilement FTO/i-ZnO/np-ZnO/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMETAD/Au pour différentes épaisseurs de np-ZnO.

Lorsqu'une couche compacte de i-ZnO est ajoutée on constate une nette amélioration des performances. Les recombinaisons étant plus faibles, cela se traduit par un V_{oc} plus élevé et plus proche que celui obtenu dans le cas d'une architecture plane. La couche de i-ZnO jouant le rôle de couche bloqueuse de trous, une épaisseur de np-ZnO trop élevée n'est plus nécessaire pour éviter le contact entre la pérovskite et le FTO ; les meilleures performances sont donc obtenues pour une faible densité de charge (soit une épaisseur de 150 nm). De plus, l'effet d'hystérésis constaté est atténué par rapport au cas de l'architecture plane. Cependant, les performances restent beaucoup plus faibles.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été de réaliser des cellules solaires à base de pérovskite hybride à bas coût. Parmi les défis de ce travail, a été l'utilisation du ZnO comme matériau de type n alternative au TiO₂. Nous avons privilégié dans cette thèse deux techniques de dépôt du ZnO : l'électrodépôt et la pulvérisation cathodique.

Dans le chapitre II, nous avons présenté les procédés de dépôt que nous avons utilisé pour réaliser les différentes couches constituant la cellule. Le procédé d'électrodépôt du ZnO a été effectué dans deux milieux électrolytiques différents (nitrates et chlorures) dans le but d'électrodeposer du ZnO, compact d'une part, et nanostructuré d'autre part. Dans le second cas, nous avons eu recours à l'utilisation de deux différents colorants, permettant de structurer le ZnO, qui sont l'éosine et la rhodamine. Ensuite, pour le dépôt du film de pérovskite hybride nous avons utilisé la technique de dépôt en solution, en une et deux étapes, technique peu coûteuse et simple à mettre en œuvre.

Dans le chapitre III, les différentes caractérisations effectuées sur les couches compactes et nanoporeuses de ZnO ont montré que ce matériau pouvait parfaitement remplacer la couche de TiO₂ dans les PSCs. Les caractérisations morphologiques nous ont poussés à privilégier dans un premier temps le dépôt de couches compactes de ZnO par pulvérisation cathodique étant donné le parfait recouvrement et l'homogénéité auxquels elle aboutissait. De plus, différentes morphologies de ZnO nanostructurées ont pu être obtenues.

Dans le chapitre IV, nous avons optimisé les paramètres de dépôts de la couche de pérovskite iodée CH₃NH₃PbI₃. Nous avons pu déposer des films de pérovskites homogènes et très couvrants grâce à la méthode en deux étapes, résultat auquel nous n'avons pas pu aboutir avec celle en une étape. Nous avons aussi optimisé les paramètres de déposer avec une vitesse de spin-coating fixée à 6000 rpm et une durée de trempage à 2 min. Les caractérisations effectuées sur ce matériau ont montré qu'il absorbait presque la totalité du rayonnement solaire dans le domaine du visible et possédait un gap situé aux alentours de 1.55 eV. Les mesures de DRX ont aussi montré qu'avec ces paramètres de dépôt, on pouvait former une couche de pérovskite pure avec seulement très peu de résidus de PbI₂. De plus, lorsque la pérovskite est déposée sur du ZnO nanoporeux, la pérovskite s'infiltrait parfaitement dans les pores de ce dernier qui n'a aucune influence significative sur l'absorption de l'empilement.

Enfin, dans le chapitre IV, le ZnO a été introduit dans les cellules solaires à base de pérovskite dans une structure plane et nanostructurée. Après l'optimisation de chaque composant, les meilleures performances de cellules ont été obtenues dans une architecture plane avec un rendement record à 14.2 % contre 9.7 % dans une architecture nanostructurée.

Perspectives

Les perspectives envisagées pour poursuivre ce travail sont nombreuses et concernent les différentes couches de la cellule. Tout d'abord, il est nécessaire de continuer à développer l'aspect électrochimique afin de s'affranchir de la pulvérisation cathodique pour déposer les couches compactes de ZnO. D'autre part, l'étude sur le ZnO nanostructuré nécessite d'être plus approfondie notamment avec l'utilisation de la rhodamine.

Ensuite, en ce qui concerne la couche de pérovskite, d'autres études sont actuellement en train d'être menées dans le but d'utiliser d'autres types de pérovskite hybrides en substituant le cation MA et l'halogène par d'autres composants. D'autres parts, des améliorations de la morphologie de la couche de pérovskite peuvent être obtenues à l'aide de la technique de dépôt en une étape qui est plus simple de réalisation que celle en deux étapes. Cet aspect est aussi en cours d'étude avec l'introduction du DMSO comme solvant dans la solution préparée. Enfin, la stabilité et la toxicité de la pérovskite reste encore un point fondamental à améliorer.

Enfin, la couche de transporteur de trous que nous n'avons pas étudié dans cette thèse nécessite de trouver d'autres alternatives au spiro-OMETAD qui est un matériau très coûteux.

Références

- [1] Key world energy statistics. (2015). *Rapport de l'Agence Internationale de l'Énergie*.
- [2] M. I. Ahmed, A. Habib & S. S. Javaid. (2015). Perovskite Solar Cells: Potentials, Challenges, and Opportunities. *Hindawi*.
- [3] Global Market outlook for photovoltaics until 2019. *Solar Power Europe*.
- [4] J. Cui, H. Yuan, J. Li, X. Xu, Y. Shen, H. Lin & M. Wang. (2015). Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells. *National Institute for Materials Science*.
- [5] “Solar Generation V” Greenspace-European. Photovoltaic Industry Association.
- [6] J. Nelson. (2003). The physics of solar cells.
- [7] L. C. Hirst and N. J. Ekins-Daukes. (2011). Fundamental losses in solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 3, pp. 286–293.
- [8] W. Shockley and H. J. Queisser. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510.
- [9] X. Wang, J. Byrne, L. Kurdgelashvili, & A. Barnett. (2012). High efficiency photovoltaics: on the way to becoming a major electricity source. *WIREs Energy Environ*, 1 (2), 132–151.
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta & E. D. Dunlop. (2012). Solar cell efficiency tables (version 40). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20 (5), 606-614.
- [11] N-G Park. (2014). Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18(2), 65–72.
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, A. W. Y. Ho-Baillie. (2016). *Solar cell efficiency tables. Progress In Photovoltaics*, 25 (1), 3-13.
- [13] M. A. Green. (1993). Silicon solar cells: evolution, high efficiency design and efficiency enhancements. *Semiconductor, Science and Technology*, 8(1).
- [14] National Renewable Energy Laboratory (NREL). (2016). Best Research-Cell Efficiencies.

- [15] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai & T. Miyasaka. (2008). Novel Photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds. *ECS meeting*.
- [16] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami & Henry J. Snaith. (2012). Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 338 (6107), 643-647.
- [17] J. S. Manser, J. A. Christians and P. V. Kamat. (2016). Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem. Rev.*, 116 (21), 12956–13008.
- [18] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T-B Song, H-S Duan, Ziruo Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345 (6193), 542-546.
- [19] J. Burschka, N. Pellet, S-J Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin & M. Grätzel. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Science*, 499, 316–319.
- [20] W. Nie et al. (2015). High efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*. 347 (6221), 522-525
- [21] P-W Liang, C-Y Lia, C-C Chueh, F. Zuo, S. T. Williams, X-K Xin, J. Lin, A. K. Y. Jen. (2014). Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 26 (22), 3748–3754.
- [22] H-B Kim, H. Choi, J. Jeong, S. Kim, B. Walker, S. Song and J. Y. Kim. (2014). Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells. *Nanoscale*, 6, 6679-6683.
- [23] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng and L. Han. (2014). Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy Environ. Sci.*, 7, 2934-2938.
- [24] J. Werner, et al. (2016). Efficient NIR-Transparent Perovskite Solar Cells Enabling Direct Comparison of 4-Terminal and Monolithic Perovskite / Silicon Tandem Cells. *ACS Energy Letters*.
- [25] D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörlantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith. (2016). A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science*. 351 (6269).
- [26] T. C. Sum & N. Mathews. (2014). Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy and Environmental Science*, 7, 2518-2534.

- [27] D. Bi, C. Yi, J. Luo, J-D Décoppet, F. Zhang, S. M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeld et M. Grätzel. (2016). Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nature*. 16142.
- [28] J-H Im, J. Chung, S-J Kim & S-J Kim. (2012). Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH₃CH₂NH₃)PbI₃. *Nanoscale Research Letters*, volume 7.
- [29] J-W Lee, D-J Seol, A-N Cho and N-G Park. (2014). High-Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of HC(NH₂)₂PbI₃. *Advanced Materials*, 26 (29), 4991-4998.
- [30] D. Weber. (1978). CH₃NH₃PbX₃, a Pb (II) -System with Cubic Perovskite Structure. *Naturforsch*, 33 (12), 1443-1445.
- [31] N-G Park. (2013). Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *The Journal of Physical Chemical Letters*.
- [32] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, & A. M. Guloy. (1994). Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing (1 1 0)-Oriented Perovskite Sheets. *Science*, 267, 1473-1476.
- [33] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao & Z. Guo. (2008). Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 64, 702–707.
- [34] S. Pang, Hao Hu, Jiliang Zhang, Siliu Lv, Hongxia Xu, Zhihong Liu, & Guanglei Cui. (2014). NH₂CH=NH₂PbI₃ : An Alternative Organolead Iodide Perovskite Sensitizer for Mesoscopic Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 26 (3), 1485–149.
- [35] Noriko Onoda-Yamamura, Takasuke Matsuo, & Hiroshi Suga. (1990). Calorimetric and IR Spectroscopic studies of transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II). *J. Phy. Chem. Solids*, 1383-1395.
- [36] H-S Jung, & N-G Park. (2015). Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Materials Views*, 11 (1), 10–25.
- [37] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar & T. J. White. (2013). Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 5628-5641.
- [38] P. Umari, E. Mosconi & Filippo De Angelis. (2014). Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ Perovskites for Solar Cell Applications. *Scientific Reports*, 4, 4467

- [39] Y.H Chang and C.H. Park. (2004). First-principles study of the structural and the electronic properties of the lead-halide-based inorganic-organic perovskites $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ and CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *J. of the Korean Phys. Soc.*, 44(4), 889-893.
- [40] C. S. Ponseca, T. J. Savenije, M. Abdellah, K. Zheng, A. Yartsev, T. Pascher & V. Sundström. (2014). Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *Journal of the American Chemical*, 136, 5189–5192.
- [41] 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.
- [42] 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 tri-halide perovskites. *Nature Communications*.
- [43] E. Mosconi, A. Amat, M. Khaja Nazeeruddin, M. Grätzel & F. D. Angelis. (2013). First Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry*.
- [44] 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.
- [45] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J. P. Alcocer, T. Leijtens & Henry J. Snaith. (2013). Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, 342, 341-343.
- [46] I B Koutselas, L Ducasse, & G C Papavassiliou. (1995). Electronic properties of three- and low-dimensional semiconducting materials with Pb halide and Sn halide units. *J. Phys : Condens. Matter*, 8 (9).
- [47] C. Motta, F. El-Mellouhi & S. Sanvito. (2014). Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites. *Scientific Reports*, 5 (12 746).
- [48] E. Knittle & R. Teanloz. (1987). Synthesis and Equation of State of $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ Perovskite to Over 100 Gigapascals. *Science*, 235, 668-670.
- [49] T. Yoshida, T. Pauporte, D. Lincot, T. Oekermann and H. Minouraa. (2003). Cathodic Electrodeposition of ZnO Eosin Y Hybrid Thin Films from Oxygen-Saturated Aqueous Solution of ZnCl_2 and Eosin Y. *The Journal of the Electrochemical Society*, 150 (9).

- [50] T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, H. Minoura. (2000). Electrochemical Self-Assembly of nanoporous ZnO/Eosin Y Thin Films and their sensitized photoelectrochemical performance. *Adv. Funct. Mater.*, 12 (16), 1214-1217.
- [51] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, & Sang Il Seok. (2013). Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters*, 13, 1764–1769.
- [52] 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.
- [53] Y. Takahashi, Obara, R., Z-Z Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, K. Terakura. (2011). Charge-transport in tin-iodide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$: origin of high conductivity. *Dalton Transactions*, 4, 2423–2429.
- [54] Solid State, *Wurtzite polyhedra- Public*. 2006.
- [55] N. Pellet et al. (2014). Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angew. Chem.* 53(12), 3151-3157.
- [56] W. S. Yang et al. (2015). High performance photovoltaic perovskite layer fabricated through intramolecular exchange. *Science*. 348 (6240), 1234-1237.
- [57] J. H. Noh et al. (2013). Chemical management for colorful, efficient and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano. Lett.*, 13 (4), 1764-1769.
- [58] A. Suzuki, H. Okada and T. Oku. (2015). Role of bromine doping on the photovoltaic properties and microstructures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *AIP Conference proceedings. The Irago conference 2015*.
- [59] W. Liao, D. Zhao, Y. Yu, C. R. Grice, C. Wang, A. J. Ciamroli, P. Schulz, W. Meng, K. Zhu, R-G Xiong and Y. Yan. (2016). Lead-free inverted planar formamidinium tin triiodide perovskite solar cells achieving to 6.22%. *Adv. Mater.* 28 (42). 9333-9340.
- [60] M. Saliba, T. Matsui, J-Y Seo, K. Domanski, J-P Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeld, and M. Graetzel. (2016) Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high Efficiency. *Ener. And environ. Sci.*

- [61] M. Liu, M. B. Johnston & H. J. Snaith. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501, 395-398.
- [62] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H-S Duan, H-H Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang. (2014). Planar heterojunction perovskite solar cells via vapour-assisted solution process. *J. Am. Chem. Soc*, 136 (2), 622-625.
- [63] K. Liang, D. B. Mitzi, and M. T. Prikas. (1998). Synthesis and characterization of organic–inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chemistry of Materials*, 10 (1), 403-411.
- [64] H. Tsai et al. (2015). Optimizing composition and morphology for large-grain perovskite solar cells via chemical control. 27 (16), 5570-5576.
- [65] J. Burschka, N. Pellet, S-J Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin & M. Grätzel. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Science*, 499, 316–319.
- [66] D. B. Mitzi. (2001). Thin film deposition of organic-inorganic hybrid materials. *Chemical Material*, 11 (3), 542-544.
- [67] J.H. Heo et al. (2015). Planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells with constant 17.2 % average power conversion efficiency irrespective of the scan rate. *Adv. Mater.* 27(22), 3424-3430.
- [68] Y. Chen, Y. Zhao, and Z. Liang. (2015). Non thermal annealing fabrication of efficient planar perovskite solar cells with inclusion of NH₄Cl. *Chem Mater.*, 26 (48), 8179-8183.
- [69] J. H. Heo, D. H. Song, and S. H. Im. (2014). Planar CH₃NH₃PbBr₃ hybrid solar cells with 14 % power conversion efficiency, fabricated by controlled crystallization in the spin-coating process. *Adv. Mater.* 26 (48), 8179-8183.
- [70] N.J. Jeon et al. (2014). Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.* 13(9), 897-903.
- [71] W. Li et al. (2015). Controllable grain morphology of perovskite absorber film by molecular self-assembly toward efficient solar cell exceeding 17%. *J. Am. Chem. Soc.* 136(35), 12241-12244.
- [72] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu and S. Il Seok. (2014). Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature*, 13, 897-903.

- [73] W. Li, J. Fan, J. Li, Y. Mai and L. Wang. (2015). Controllable Grain Morphology of Perovskite Absorber Film by Molecular Self-Assembly toward Efficient Solar Cell Exceeding 17%. *137*, 10399–10405.
- [74] N. Ahn, D-Y Son, I-H Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N-G Park. (2015). Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *The J. of Am. Chem. Soc.*, *137*, 8696–8699.
- [75] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng, L. Spiccia. (2014). A fast deposition-crystallisation procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angew.Chem.*, *126* (10 056).
- [76] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, and S-E Lindquist. (2001). Three dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes. *Chem. Mat*, *13* (12), 4395–4398.
- [77] D.P Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm and T. Steiner. (2004). ZnO: growth, doping & processing. *Materials Today*, 34–40.
- [78] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. Kalvius, D. Mitchell, T. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. Pasternak. (1996). Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev*, *53* (17).
- [79] Solid State, *Wurtzite polyhedra- Public*. 2006.
- [80] C. Wöll. (2007). The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in surface science*, 2007, 55–120.
- [81] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin. (1999). Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth*, *203*(1-2), 96-186.
- [82] D. Raviendra, J. Sharma. (1985). Electroless deposition of cadmium stannate, zinc oxide, and aluminum doped zinc oxide films. *J. Appl. Phys*, *58*(2):838-44.
- [83] W. L. Bond. (1965). Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals. *Journal of Applied Physics*, *36*, 1674–1677
- [84] P. A. Rodnyi and I. V. Khodyuk. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Optics and Spectroscopy 111*, pp. 776–785.
- [85] K. Tennakone, G.R.R.A.Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera. (1999). An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc. *Chemi. Commun*.

- [86] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, Costa MEV & al. (2003). Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO: Ga thin-film produced by R.f. sputtering at room temperature. *Thin Solid Films*, 401–405.
- [87] W.H. Shim, Y.T. Kim, J-H Lim, Y. Do Kim, K.H. Lee & al. (2010). Effects of Electrodeposited Ga-doped znO buffer layer on the performance of inverted organic solar cells. *J. Nanoelectron Optoelectron*, 5 (2), 181-185.
- [88] K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim. (1997). The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 201-209.
- [89] R.K. Shukla, Anchal Srivastava, Atul Srivastava, K.C. Dubey, (2006) *Journal of Crystal Growth* 294 427–431.
- [90] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, (1998). Al –doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties. *J. Appl. Phys*, 83(2).
- [91] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E. P. Zironi, J. Ricakards. (1998). Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray-pyrolysis. *Thin Solid Films*. 333 (1-2).
- [92] J. Rousset, E. Saucedo, D. Lincot. (2009). Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications. *Chem. Mat*, 21 (3).
- [93] R.S. Wagner and W.C. Ellis. (1964). Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*.
- [94] R.B. Peterson, C.L. Fields & B.A. Gregg. (2004). Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH. *Langmuir*, 20 (12), 5114-5118.
- [95] G.C. Yi, C. Wang and W.I. Park. (2005). ZnO nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4).
- [96] S.Y. Bae, H.W. Seo & J. Park. (2004). vertically aligned sulphur-doped ZnO nanomires synthesized via chemical vapour deposition. *Journal of Physical Chemistry*, 108 (17), 5206-5210.
- [97] R.B. Baxter & E.S. Aydil. (2006). Dye-Sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(5), pp 607-622.
- [98] K.T. Kuo, D.M. Liu, S.Y. Chen & C. C. Lin. (2009). Core-shell CuInS₂/ZnS quantum dots assembled on short ZnO nanowires with enhanced photo-conversion efficiency. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 6790-6788.

- [99] A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg & M. Lux-Steiner. (2008). Influence of the local absorber layer thickness on the performance of ZnO nanorod solar cells. *Physica Status solidi-Rapid Research Letters*, 2(4), 172-174.
- [100] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet & D. Bellet. Synthesis and physical properties of ZnO/CdTe core shell nanowires grown by low-cost deposition methods. *Applied Physics Letters*, 98.
- [101] T. Dedova, O. Volobujeva, J. Klauson, A. Mere & M. Krunks. (2007). ZnO nanorods via spray deposition of solutions containing zinc chloride and thiocarbamide. *Research Letters*.
- [102] I.O. Acik, A. Katerski, A. Mere, J. Aerik, A. Aidla, T. Dedova, & M. Krunks. (2009). Nanostructured solar cell by spray pyrolysis: effect of titania barrier layer on the cell performance. *Thin Solid Films*, 517(2), 2443-2447.
- [103] T. Dedova, M. Krunks, M. Grossberg, O. Volobujeva, & I.O. Acik. (2007). A novel deposition method to grow ZnO nanorods; Spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*.
- [104] M. Guo, P. Diao, X.D. Wang, & S.M. Cai. (2005). The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films. *Thin Solid films*, 178(10), 3210-3215.
- [105] C. Levy-Clement, A. Katty, S. Bastide, F. Zenia, I. Mora, & V. Munoz-Sanjose. (2002). A new CdTe/ZnO columnar composite film for ETA-solar cells. *Physica*, 14, issues 1-2, 229-232.
- [106] M. Izaki & T. Omi. (1996). Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters*, 68.
- [107] S. Peulon & D. Lincot. (1996). Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials*, 8(2), pp 166-170.
- [108] K. C. Park, D. Y. Ma, and K. H. Kim. (1997). The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 305, pp. 201–209.
- [109] K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi,. (1998). Transparent conductive ZnO film preparation by alternating sputtering of ZnO :Al and Zn or Al targets. *Thin Solid Films* 334, pp. 35–39.

- [110] E. Chikoidze, M. Modreanu, V. Sallet, O. Gorochoy, and P. Galtier. (2008). Electrical properties of chlorine-doped ZnO thin films grown by MOCVD. *physica status solidi (a)* 205, pp. 1575–1579.
- [111] S. Y. Myong, S. J. Baik, C. H. Lee, W. Y. Cho, and K. S. Lim. (1997). Extremely Transparent and Conductive ZnO :Al Thin Films Prepared by Photo- Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (photo-MOCVD) Using AlCl₃ (6 H₂O) as New Doping Material. *Japanese Journal of Applied Physics* 36, pp. L1078–L1081.
- [112] S. Haller, J. Jung, J. Rousset and D. Lincot. (2012). Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of Cu₂O. *Electrochimica Acta*. 82, 402-407.
- [113] S. Haller, G Renou, J. Rousset and D. Lincot. (2010). Electrodeposition of nanoporous ZnO on Al-doped ZnO leading to a highly organized structure for integration in Dye Sensitized Solar Cells. *EPJ Photovolt.* 2 (20 401).
- [114] S. Haller, T. Suguira, D. Lincot, T. Yoshida. (2010). Design of a hierarchical structure of ZnO by electrochemistry for ZnO-based dye-sensitized solar cells. *Physica status solidi*. 207(10), 2209-2408.
- [115] J. A. Switzer. (1987). Electrochemical synthesis of ceramic films and powders. *American Ceramic Society Bulletin* 66, pp. 1521–1524.
- [116] R. T. Coyle and J. A. Switzer. (1989). Electrochemical synthesis of ceramic films and Powders. US4882014 A.
- [117] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1963.
- [118] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot. (2005). Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochimica Acta* 50, pp. 2239–2248.
- [119] T. Chien Sum & N. Mathews. (2014). Advancements in Perovskite Solar Cells: Photophysics behind the Photovoltaics. *Energy and Environmental Science*, 7, 2518-2534.
- [120] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, Md. K. Nazeeruddin and M. Grätzel. (2012). Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *The Jour. Of Amer. Chem. Soc.*
- [121] L. K. Ono, P. Schulz, J. J. Endres Gueorgui O. Nikiforov, Y. Kato, A. Kahn & Y. Qi., (2014). Air-Exposure-Induced Gas-Molecule Incorporation into Spiro- MeOTAD Films. *The Journal of Physical Chemistry Letter*, 5, 1374–1379.

- [122] H. J. Snaith & M. Grätzel, (2006). Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication to dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 89.
- [123] R. Schölin, M. H. Karlsson, S. K. Eriksson, H. Siegbahn, E. M. J. Johansson & H. Rensmo. (2012). Energy Level Shifts in Spiro-OMeTAD Molecular Thin Films When Adding Li-TFSI. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 26300–26305.
- [124] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno & P. V. Kamat. (2008). Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO₂ Architecture. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 4007–4015.
- [125] W. H. Nguyen, C. D. Bailie, E. L. Unger & M. D. McGehee. (2014). Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI)₂ in Perovskite and Dye- Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 10996–11001.
- [126] U. B. Cappel, T. Daeneke & U. Bach. (2012). Oxygen-Induced Doping of Spiro-MeOTAD in Solid-State Dye- Sensitized Solar Cells and Its Impact on Device Performance. *Nano Letters*, 12, 4925–4931.
- [127] E. Edri, S. Kirmayer, D. Cahen, and G. Hodes. (2013). High Open-Circuit Voltage Solar Cells Based on Organic–Inorganic Lead Bromide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 897–902.
- [128] A. S. Subbiah, A. Halder, S. Ghosh, N. Mahuli, G. Hodes and S. K. Sarkar. (2014). Inorganic hole conducting layers for perovskite-based solar cells. *The Jour. Of Phy. Chem. Lett.* 5, 1748-1753.
- [129] M. Zushi, A. Suzuki, T. Akiyama & T. Oku. (2014). Photovoltaic properties and morphology of organic solar cells based on liquid-crystal semiconducting polymer with additive. *AIP Conference Proceedings*, 1585, 164-170
- [130] T. Marinado, D.P. Hagberg, M. Hedlund, T. Edvinson, E.M.J Johanson, G. Boschloo, H. Rensmo, T. Brinck, L. Sun & A. Hagfeld. (2009). Rhodanine dyes for dye-sensitized solar cells: spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 11, 133-141.
- [131] F. Labat, I. Ciofini, C. Adamo. (2009). Modeling ZnO phases using a periodic approach: from bulk to surface and beyond. *J. Chem. Phys*, 131.
- [132] T. Pauporté, D. Lincot. (2001). Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition I- Deposition in perchlorate medium. *Journal Of the Electrochemical Society*, 148(4).

- [133] T. Pauporté, D. Lincot. (2001). Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II- Mechanistic aspects. *J. Electroanal. Chem*, 517, issues 1-2, 54-62.
- [134] T. Yoshida, T. Oekermann, K. Okabe, D. Schlettwein, K. Funabiki, H. Minoura. (2002). Cathodic electrodeposition of ZnO/Eosin Y hybrid thin films from dye added zinc nitrate bath and their photoelectrochemical characterizations. *Electrochemistry*.
- [135] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T Pauporté, & al. (2003). Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Adv. Funct. Mater*, 19 (1), 17-43.
- [136] Marcus RA. (1963). Theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *J. Phys. Chem*, 67 (4), 853-857.
- [137] T. Pauporté, J. Rathousky. (2009). Electrodeposited mesoporous ZnO thin films as efficient photocatalysts for the degradation of dye pollutants. *The J. of Phys. Chem. C*, 11 (21), pp 7639-7644.
- [138] J. Shi, B. Peng, J. Pei, S. Peng, J. Chen. (2009). *J. Power Sources* 193.
- [139] P. Persson, S. Lunell. L. Ojamäe. (2002). Electronic interactions between aromatic adsorbates and metal oxide substrates calculated from first principles. *Chem. Phys. Lett*.
- [140] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura. (2004). Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films* 451–452, p. 166–169.
- [141] K. Hara, T. Horiguchi, K. Sayama, H. Arakawa. (2001). Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Sol. Ener. Mat. and Sol. C*.
- [142] A. Goux, T. Pauporté, D. Lincot, L. Dunsch. (2007). In situ ESR and UV/vis spectroelectrochemical study of eosin Y upon reduction with and without Zn(II) ions. *European J. of Chem. Phys. And Physical Chem*.
- [143] R. Gottesman, E. Haltzi, L. Gouda, S. Tirosh, Y. Bouhadana, A. Zaban, E. Mosconi, F. De Angelis. (2014). Extremely Slow Photoconductivity Response of CH₃NH₃PbI₃ Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions. *Journal of Physical Chemistry Letter*, 5 (15), 2662-2669.
- [144] J. S. Manser, M. I. Saidaminov, J. A. Christians, O. M. Bakr, P. V. Kamat. (2016). Making and Breaking of Lead Halide Perovskites. *Accounts of chemical research*, 49 (2), 330-338.

- [145] Y. Guo, K. Shoyama, W. Sato, Y. Matsuo, K. Inoue, K. Harano, C. Liu, H. Tanaka & E. Nakamura. (2015). Chemical Pathways Connecting Lead(II) Iodide and Perovskite via Polymeric Plumbate(II) Fiber. *Journal of American chemistry society*, 137 (50), 15907-15914.
- [146] C. Jiang, S. L. Lim, W. P. Goh, F. X. Wei & J. Zhang. Improvement of CH₃NH₃PbI₃ Formation for Efficient and Better Reproducible Mesoscopic Perovskite Solar Cells (2015). *American Chemical Society*, 7 (44), 24726-24732.
- [147] J. Schlipf, P. Docampo, C. J. Schaffer, V. Körstgens, L. Biebmann, F. Hanusch, N. Giesbrecht, S. Bernstorff, T. Bein & P. Müller-Buschbaum. (2015). A Closer Look into Two-Step Perovskite Conversion with X-ray Scattering. *American Chemical Society*, 6 (7), 12665-1269.
- [148] T. L. Cottrell. (1958). The Strengths of Chemical Bonds. *Butterworth*.
- [149] J. B. Patel, R. L. Milot, A. D. Wright, L. M. Herz & M. B. Johnston. (2015). Formation Dynamics of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Following Two-Step Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letter*, 7 (1), 96-102
- [150] A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M.E Errico, J. Kirkpatrick, J.M. ball, P. Docampo, I. McPherson, H.J. snaith. (2013). Lithium Salts as "Redox Active" p-Type Dopants for Organic Semiconductors and Their Impact in Solid-State Dye- Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 15, 2572-2579.
- [151] L. Yang, U.B. Cappel, E.L. Unger, M. Karlsson, K.M. Karlsson, E. Gabrielsson, A. Hagfeldt, E.M. Johansson, L. Sun, G. Boschloo. (2012). Comparing Spiro-OMeTAD and P3HT Hole Conductors in Efficient Solid State Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem*, 14, 779-789.
- [152] Z. Hawash, L.K. Ono, S.R. Raga, M.V. Lee, Y. Qi. (2015). Air-Exposure Induced Dopant Redistribution and Energy Level Shifts in Spin-Coated Spiro-MeOTAD Films. *Chem. Mater*, 27 (2), 562-569.
- [153] L. Yang, B. Xu, D. Bi, H. Tian, G. Boschloo, L. Sun, A. Hagfeldt, E.M. Johansson. (2013). Initial Light Soaking Treatment Enables Hole Transport Material to Outperform Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc*, 135 (19), 7378-7385.
- [154] S. Kazim, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, S. Ahmad. (2014). Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics. *Angew. Chem., Int. Ed*, 53(11), 2812-2824.
- [155] W. Yuan, H. Zhao, H. Hu, S. Wang, G.L. Baker. (2013). Synthesis and Characterization of the Hole-Conducting Silica/Polymer Nano- composites and Application in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (10), 4155-4161.

- [156] P. Tiwana, P. Docampo, M.B. Johnston, L. Herz, H.J. Snaith. (2012). The Origin of An Efficiency Improving "Light Soaking" Effect in SnO₂ Based Solid -State Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci*, volume 5, 9566-9573.
- [157] S. Wang, W. Yuan and Y. S. Meng. (2015). Spectrum-dependent spiro-OMETAD oxidization mechanism in perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 7, 24791-24798.
- [158] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. Tse-Wei Wang, K. Wojciechowski, and W. Zhang. (2014). Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (9), pp 1511-1515.
- [159] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han & Y. Tateyama. (2015). First-Principles Study of Ion Diffusion in Perovskite Solar Cell Sensitizers. *The Journal of American Chemical Society*, 137 (32), pp 10048-10051.
- [160] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C-S Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H-J Kim, A. Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and S. II Seok. (2013). Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature photonics*, Volume 7, pp 486-491.
- [161] D. Bi, G. Boschloo, S. Schwarzmüller, L. Yang, E. M. J. Johansson and A. Hagfeldt. (2013). Efficient and stable CH₃NH₃PbI₃-sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cells. *Nonoscale*.
- [162] D.T.W. Toolan, N. Pullan, M. J. Harvey, P. D. Topham & J. R. Howse. (2013). In situ studies of phase separation and crystallization directed by Marangoni instabilities during the spin-coating. *Advanced Materials*, volume 25, issue 48, pp 7033-7037.
- [163] N. Lin, J. Qiao, H. Dong, F. Ma & L. Wang. (2015). Morphology-controlled CH₃NH₃PbI₃ films by hexane-assisted one step solution deposition for hybrid perovskite mesoscopic solar cells with high reproductivity. *Journal of Materials Chemistry A*, volume 3, pp 22839-22845.
- [164] T-B Song, Q. Chen, H. Zhou, C. Jiang, H-H Wang, Y. (Michael) Yang, Y. Liu, J. Youab & Y. Yang. (2015). Perovskite solar cells: film formation and properties. *Journal of Materials Chemistry A*, volume 3, pp 9032-9050.
- [165] Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J. M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia & Y-B Cheng. (2015). Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, pp 8139-8147.

- [166] JM Frost, KT Butler, F. Brivio, CH Hendon, M. van Schilfgaarde, A. Walsh. (2014). Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano Letters*, **14** (5), pp 2584-2590.
- [167] K. Liang, D.B. Mitzi & M.T. Prikas. (1998). Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films using versatile two-step dipping technique. *American Chemical society*, **10** (1), pp 403-411.
- [168] J. H. Heo, M. S. You, M. H. Chang, W. Yin, T. K. Ahn, S-J Lee, S-J Sung, D. H. Kim, S. H. Im. (2015). Hysteresis-less mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite hybrid solar cells by introduction of Li-treated TiO_2 electrode. *Nano Energy*, volume **15**, pp 530-539.
- [169] E. Edri, S. Kirmayer, A. Henning, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, Y. Rosenwaks, G. Hodes and D. Cahen. (2014). Why lead methylammonium tri-iodide perovskite-based solar cells require a mesoporous electron transporting scaffold. *Nano Letters*, **14**, pp 1000-1004.
- [170] G. Xing, B. Wu, S. Chen, J. Chua, N. Yantara, S. Mhaisalkar, N. Mathews and T. C. Sum. (2015). Interface electron transfer barrier at compact $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ heterojunction. *Small*, 2015, **11**, 3606.
- [171] W. Li, H. Dong, L. Wang, N. Li, X. Guo, J. Li and Y. Qiu. (2014). Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination. *J. Mater. Chem. A.*, **2**, 13587-13592.
- [172] H. Back, G. Kim, J. Kim, J. Kong, T. K. Kim, H. Kang, H. Kim, J. Lee, S. Lee and K. Lee. (2016). *Energy Environ. Sci*
- [173] A. Tiwari & L. Uzun. (2015). Advanced functional materials. John Wiley & Sons.
- [174] F. Tsin, A. Venerosy, J. Vidal, S. Collin, J. Clatot, L. Lombez, M. Paire, S. Borensztajn, C. Broussillou, P-P Grand, S. Jaime, D. Lincot & J. Rousset. (2015). Electrodeposition of ZnO window layer for an all-atmospheric fabrication process of chalcogenide solar cell. *Nature*, **5:8961**.

Annexe

fiche JCPDS du ZnO

Name and formula

Reference code: 96-230-0113

Compound name: 2300112
Common name: 2300112Chemical formula: $Zn_{0.99}O_{2.00}$ **Crystallographic parameters**Crystal system: Hexagonal
Space group: P 63 m c
Space group number: 186a (Å): 3.2490
b (Å): 3.2490
c (Å): 5.2050
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000Calculated density (g/cm³): 5.68
Volume of cell (10⁶ pm³): 47.58

RRR: 5.53

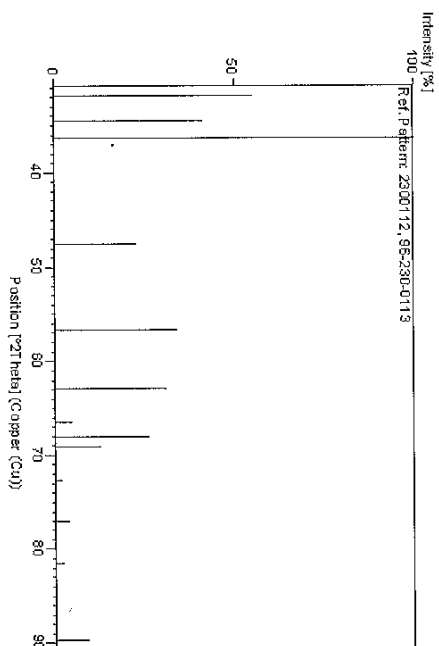
Subfiles and qualitySubfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)**Comments**Creation Date: 14/10/2010 19:14:27
Modification Date: 14/10/2010 19:14:27
Publication title: High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape
COD database code: 2300112**References**Structure: Sowa, Heldrup, Arshads, Hans, *Journal of Applied Crystallography*, **39**, 169 - 175, (2006)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta(deg)	I (%)
1	0	0	2	2.81372	31.777	55.2
2	0	0	2	2.60250	34.433	41.3

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	wyck.
1	Zn	Zn	0.33333	0.66667	0.00000	0.5132	1.0000	2b
2	O	O	0.33333	0.66667	0.38230	0.5922	1.0000	2b
3	O	O	1	2.47520	36.264	100.0		
4	O	O	1	1.91056	47.554	22.9		
5	O	O	1	1.62490	56.612	34.1		
6	O	O	1	1.47681	62.879	31.1		
7	O	O	2	1.40686	66.396	4.7		
8	O	O	2	1.37806	67.970	26.2		
9	O	O	2	1.35812	69.108	12.8		
10	O	O	2	1.30125	72.594	2.1		
11	O	O	2	1.23760	76.985	4.2		
12	O	O	2	1.18106	81.417	2.2		
13	O	O	3	1.09275	89.646	9.4		

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	wyck.
1	Zn	Zn	0.33333	0.66667	0.00000	0.5132	1.0000	2b
2	O	O	0.33333	0.66667	0.38230	0.5922	1.0000	2b

Stick Pattern

Titre : étude de l'utilisation du ZnO comme contact de type n dans des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskite hybride

Mots clés : cellules solaires, pérovskites hybrides, ZnO nanostructuré, électrochimie.

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. Dans l'architecture de la cellule solaire pérovskite, le TiO₂ est l'oxyde le plus utilisé comme matériau collecteur d'électrons. Cette couche d'oxyde joue un rôle important dans la cellule, cependant le procédé d'élaboration du TiO₂ requiert une étape de recuit à haute température. En plus des coûts élevés de production qu'elle implique, son utilisation exclut son application aux substrats sensibles aux hautes températures tels que les substrats plastiques flexibles par exemple.

Cette thèse est centrée sur le remplacement du TiO₂ par le ZnO en tant que couche collectrice d'électrons et bloqueuse de trous. Ce matériau représente une alternative intéressante en raison de ces propriétés comparables et même supérieures à celles du TiO₂. L'intérêt du choix du ZnO réside dans sa simplicité de mise en œuvre. Ce matériau peut en effet être synthétisé à basse température (<100°C) et sous différentes structures. Dans cette étude nous avons fait le choix de considérer les croissances de ZnO par voie électrochimique et par pulvérisation cathodique. Dans des conditions de dépôts optimisées des couches de pérovskite et de ZnO, des rendements record de 14.2% et 9.7% ont été obtenus dans des architectures plane et nanostructurée respectivement.

Title : study of the use of ZnO as an n-type contact in hybrid perovskite photovoltaic devices.

Keywords : solar cells, hybrid perovskites, nanostructured ZnO, electrochemistry.

Abstract : Perovskite solar cells have marked the photovoltaic world with a spectacular increase of efficiencies over the last four years. With efficiencies exceeding 20%, this type of solar cells attracts a particular attention in the photovoltaic field. In the standard perovskite solar cell stack, TiO₂ is used as an electron-collecting layer. This oxide layer plays an important role in the cell, however, its growth process requires a high temperature annealing step. In addition to the high production costs involved, its use also exclude its application to temperatures sensitive substrates such as flexible plastic materials.

This thesis focuses on the replacement of the TiO₂ bilayer by a ZnO electron-collecting and hole-blocking layer. We consider ZnO as an alternative to its comparable and even superior properties. One of the interests of the choice of ZnO lies in its simplicity of implementation and the possibility to synthesize it at low temperature (<100°C) and under different structures. The ZnO is here synthesized by electrochemical way and sputtering process. Under optimized deposition conditions of perovskite and ZnO layers, record efficiencies of 14.2% and 9.7% have been obtained in planar and nanostructured architecture respectively.