

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

ENERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCE DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI-CNRS

THÈSE présentée par : Wisly FIDEL

Soutenue le : 19 décembre 2025

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**
Discipline/S spécialité : Physique « Ingénierie des matériaux pour l'énergie solaire »

Amélioration des performances de la cellule solaire pérovskite par dopage optimisé des transporteurs d'électrons ($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$) et ingénierie des interfaces

Thèse dirigée par :
Esidor NTSOENZOK
BOTSOA Jacques
PREDELUS Dieuseul

Professeur, Université d'Orléans, CEMHTI-CNRS, Directeur de thèse
Maître de conférences, Université d'Orléans, Co-encadrant de thèse
Recteur, Université d'État d'Haïti, Co-encadrant de thèse

RAPPORTEURS :
FIX Thomas
TROMAN Lionel

Chargé de Recherche HDR, CNRS Strasbourg
Directeur de recherche, Isep, LISITE

JURY :
MIGAN DUBOIS Anne
BATUT Nathalie
BOTSOA Jacques
FIX Thomas
NTSOENZOK Esidor
PREDELUS Dieuseul
TROJMAN Lionel

Professeure, Université Paris Saclay, Présidente du jury
Maître de conférences HDR, Université de Tours
Maître de conférences, Université d'Orléans
Chargé de recherche HDR, CNRS Strasbourg
Professeur, Université d'Orléans
Recteur, Université d'État d'Haïti
Directeur de recherche, Isep, LISITE

DOUMIT Nicole

Enseignante-chercheuse, Isep, Invité

Amélioration des performances de la cellule solaire pérovskite par dopage optimisé des transporteurs d'électrons ($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$) et ingénierie des interfaces

Résumé : Les cellules solaires à base de pérovskites sont apparues comme la technologie qui présente le plus de potentiel pour l'avenir du photovoltaïque (PV), notamment en raison de leurs excellentes propriétés optoélectroniques, de la diversité de leurs applications et de leur attractivité économique. Cependant, bien que très prometteuses, elles présentent de nombreuses faiblesses, notamment une durée de vie qui reste très faible. Cette thèse s'intéresse à deux de ces axes d'amélioration : le dopage optimisé des transporteurs d'électrons ($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$) et l'ingénierie des défauts. Les propriétés des matériaux, dioxydes de titane et d'étain, dopés respectivement par l'étain et le titane, ont été étudiées par différentes approches. Dans un premier temps, les calculs DFT et des simulations SCAPS-1D ont été réalisés. Ce qui nous a permis d'obtenir une structure pérovskite optimisée. Par la suite, ces couches ont été élaborées par ablation laser pulsé et pulvérisation magnétron réactive. Les différentes caractérisations réalisées par différentes techniques (Raman, UV-Visible, DRX, EDS, MEB, RBS, AFM, mesure de la résistivité) ont montré que la transmittance du TiO_2 dopé par le Sn a été améliorée de 14 % par rapport au TiO_2 non dopé. De même le dopage du SnO_2 par Ti a amélioré cette même transmittance de 6 %. La résistivité a été diminuée dans les deux cas. Ces améliorations obtenues essentiellement dans le cas de la pulvérisation magnétron sont assez prometteuses pour des applications dans les pérovskites. L'incorporation d'une fine couche de carbone pour l'ingénierie de l'interface HTL/Pérovskite a permis d'augmenter le rendement de la cellule pérovskite de 2,3 %, via notamment une amélioration de la tension en circuit ouvert et le facteur de forme. Pour terminer, nous avons pu déterminer l'effet bénéfique des additifs biosourcés (embelin, mesquitol et chlorophylle) sur l'absorption de la pérovskite.

Mots clés : Cellules solaires pérovskites, Ingénierie des additifs, Ingénierie des interfaces, Simulations DFT, TiO_2 , SnO_2 , Ablation laser, Pulvérisation magnétron réactive

Improvement of perovskite solar cell performances through optimized doping of electron carriers ($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$) and interfaces engineering

Summary : Perovskite-based solar cells have emerged as the technology with the greatest potential for the future of photovoltaics (PV), particularly due to their excellent optoelectronic properties, the diversity of their applications, and their economic attractiveness. However, although very promising, they present numerous weaknesses, including a very short lifespan. This thesis focuses on two of these areas of improvement: optimized doping of electron carriers ($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$) and defects engineering. The properties of the materials, titanium and tin dioxides, doped with tin and titanium, respectively, were studied using different approaches. Initially, DFT calculations and SCAPS-1D simulations were performed, allowing us to obtain an optimized perovskite structure. These layers were then developed using laser ablation and reactive magnetron sputtering. The various characterizations carried out using various techniques (Raman, UV-Vis, XRD, EDX, SEM, RBS, AFM, resistivity measurement) showed that the transmittance of Sn-doped TiO_2 was improved by 14 % compared to undoped TiO_2 . Similarly, doping SnO_2 with Ti improved this same transmittance by 6 %. Resistivity was decreased in both cases. These improvements obtained mainly in the case of reactive magnetron sputtering are quite promising applications in perovskites. The incorporation of a thin layer of carbon for the engineering of the HTL/perovskite interface increased the efficiency of the perovskite solar cell by 2.3 %, notably through an improvement in the open-circuit voltage (V_{oc}) and the fill factor (FF). Finally, we were able to determine the beneficial effect of bio-based additives (Embelin, mesquitol, and chlorophyll) on perovskite absorption.

Key words : perovskite solar cells, additives engineering, interfaces engineering, DFT simulations, TiO_2 , SnO_2 , reactive magnetron sputtering, laser ablation

Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, Esidor NTSOENZOK, et mes encadrants Jacques BOTSOA et Dieuseul PREDELUS. Sans vous, ce travail n'aurait certainement pas vu le jour. Je vous remercie pour les conseils, la disponibilité, la confiance, les encouragements, la qualité des échanges, la patience, les précieuses guidances et orientations et toutes les démarches administratives que vous avez effectuées tout au long de la thèse. Je ne saurais énumérer toutes les choses pour lesquelles je devrais vous remercier. MERCI POUR TOUT !

Je ne trouverai jamais les bons mots pour remercier, d'une part, professeur Éric MILLION et Barthelemy ASPE, du laboratoire GREMI, et, d'autre part, Gérald FERBLANTIER et Ibrahim BEL-HADJ, du laboratoire Icube, pour leur aide respective dans la réalisation des dopages du TiO_2 par le Sn (TiO_2 : Sn) et du SnO_2 par le Ti (SnO_2 : Ti) par les techniques d'ablation laser et de pulvérisation magnétron. Je tiens à remercier spécialement Ibrahim et Gérald pour leur accueil, leurs conseils et nos longues discussions lors de mes deux séjours de recherche à Strasbourg.

Ce travail a nécessité différentes techniques de caractérisation (Raman, UV-Visible, DRX, EDS, MEB, RBS, AFM, mesure de la résistivité) et l'utilisation de différents logiciels. En effet, j'exprime ma gratitude à Marie-Laure BOUCHETOU pour le MEB, Frédéric FOUCHER pour le Raman et l'AFM et Henry Igwebuike Eya avec qui j'ai eu l'occasion de passer des nuits pour les simulations DFT. J'adresse également mes remerciements à tous ceux et celles qui m'ont aidé et formé à ces techniques.

J'adresse tous mes sincères remerciements à Ania CONCHI, directrice de recherche au CNRS pour ses précieuses aides dans la réalisation de cette thèse. Elle n'était pas officiellement mon encadrante, mais elle était toujours disponible pour me prodiguer des conseils, corriger mes écrits et, grâce à elle, je maîtrise des notions qui sont indispensables pour la suite de ma carrière d'enseignant-chercheur.

Je tiens à remercier mes rapporteurs de thèse, M. Lionel TROJMAN, M. Thomas FIX, ainsi professeure Anne MIGAN DUBOIS, qui a présidé le jury. Je profite également pour remercier tous les autres membres du jury qui ont pris le temps de lire ce travail. Grâce à vos recommandations et suggestions, j'ai pu améliorer certaines choses.

J'aimerais particulièrement remercier Dr. Nicole, Dr. Ikram, Dr. Richard, Dr. Safae et Dr. Dahiru pour leur disponibilité, leurs conseils, leurs suggestions et leur animation des débats lors des réunions et présentations sur l'avancement des travaux, durant toute la période de recherche.

Je ne pourrai terminer sans remercier l'Ambassade de France en Haïti, la Banque de la République d'Haïti (BRH), France Universités et surtout Mme Annick SUZOR-WEINER pour ses supports économiques et démarches administratives.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes amis, Michel et Florence. Je ne suis pas sûr que ce travail aurait existé sans vos supports moraux et économiques. J'exprime également ma plus grande reconnaissance à mes amis Scarley, John-Fritz et Rubenson et pour tous les conseils et mots d'encouragements.

Je n'ai malheureusement pas pu mentionner le nom de tout le monde, mais je tiens à dire que ces trois années d'études et de recherche ont été une expérience extraordinaire et m'ont permis de nouer de nombreuses amitiés. Merci à toutes les personnes qui ont contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	3
Chapitre I : État de l’art sur la pérovskite; les transporteurs de charges et les additifs.....	4
I.1 Différentes générations de cellules solaires.....	4
I.2 Généralités sur les pérovskites	6
I.2.1 Découverte et définition d’une pérovskite	6
I.2.2 Les pérovskites hybrides halogénées	7
I.2.3 Ingénierie de la composition des pérovskites hybrides halogénées	9
I.2.4 Techniques de dépôt des pérovskites	10
I.2.5 Structure N-I-P et P-I-N des cellules pérovskites	10
I.2.6 Propriétés optoélectroniques des matériaux pérovskites.....	11
I.3 Défauts et impuretés dans la cellule pérovskite.....	13
I.3.1 Recombinaisons radiatives dans les pérovskites	13
I.3.2 Recombinaisons non-radiatives dans les cellules pérovskites	14
I.3.3 Analyse et quantification des pertes énergétiques dans les cellules pérovskites .	14
I.3.4 Mesure et suppression des pertes par recombinaisons non-radiatives dans les cellules solaires à base de pérovskite.....	15
I.3.5 Ingénierie des interfaces.....	15
I.3.6 Ingénierie des électrodes	17
I.4 Les transporteurs d’électrons et de trous	17
I.4.1 Les transporteurs de trous	17
I.4.2 Matériaux constitutifs de la couche de transport d’électrons	18
I.4.3 Le dioxyde de titane (TiO ₂).....	19
I.4.4 Le TiO ₂ dans les cellules pérovskites.....	20
I.4.5 Propriétés des films minces TiO _x déposés par ablation laser (PLD).....	21
I.4.6 Propriétés des films minces TiO _x déposés par pulvérisation magnétron	22
I.4.7 Propriétés des films minces d’oxyde d’étain (SnO ₂)	22
I.4.8 Bicouches TiO ₂ /SnO ₂ et leur dopage	24
I.5 Ingénierie des additifs et du carbone	26
I.5.1 Rôles généraux et principes de l’ingénierie des additifs.....	26
I.5.2 Additifs de type acide de Lewis et sels alcalins	27
I.5.3 Rôle du carbone dans l’essor des pérovskites : de la stabilité à la durabilité.....	27
Conclusion	28

Références bibliographiques.....	29
---	-----------

Chapitre II : Méthodes et procédés.....	35
--	-----------

Introduction	35
II.1 Techniques de dépôt des couches minces.....	35
II.1.1 Synthèse des couches minces par ablation laser pulsé (PLD) : Description du système et principe de fonctionnement.....	36
II.1.2 Matériaux utilisés, préparation des cibles et des substrats et protocole de dépôts pour la PLD.....	37
II.1.3 Dépôt par pulvérisation magnétron réactive (PVD) : Description et principe de fonctionnement	37
II.2 Caractérisation structurales.....	39
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	39
II.2.2 Spectroscopie Raman	40
II.3 Caractérisations morphologiques et topographiques	41
II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
II.3.2 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	43
II.3.3 Spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	43
II.3.4 Profilométrie.....	44
II.4 Caractérisations optiques	44
II.4.1 Spectroscopie de l'UV-Visible.....	44
II.4.2 Photoluminescence (PL)	45
II.5 Caractérisations électriques	46
II.5.1 Mesure quatre pointes	46
II.6 Logiciels de simulations	47
II.6.1 Solar Cell Capacitance Simulator-1 Dimension (SCAPS-1D)	47
II.6.2 Théorie fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory)	50
Conclusion	51

Références bibliographiques.....	52
---	-----------

Chapitre III : Simulations multi-échelles des matériaux TiO_2, SnO_2 : de la DFT à la modélisation de la cellule pérovskite en utilisant SCAPS-1D.....	54
---	-----------

III.1 Étude ab initio des effets du dopage substitutionnel sur les propriétés électroniques, structurales et optiques des oxydes de TiO_2 et SnO_2	55
III.1.1 Méthodologie de calcul des propriétés structurales et optiques.....	55
III.1.2 Propriétés structurales	56
III.1.3 Influence de la concentration du dopage sur la densité d'états, les structures des bandes d'énergie et les propriétés optiques	58

III.1.4	Influence de la concentration du dopage sur les gaps	60
III.1.5	Propriétés électriques et masses effectives.....	64
III.1.6	Absorption et réflectivité des matériaux TiO_2 et SnO_2	64
III.2	Optimisation d'une structure FTO/ETL/Pvk/HTL/BCM en utilisant SCAPS-1D	67
III.2.1	Données d'entrée des simulations et alignement des bandes d'énergies	67
III.3	Résultats et discussion	70
III.3.1	Optimisation de l'épaisseur de la couche active	70
III.3.2	Effet de la densité totale des défauts dans l'absorbeur sur la longueur de diffusion et la durée de vie des porteurs	71
III.3.3	Optimisation du métal de contact arrière	72
III.4	Influences des propriétés de l'ETL sur les performances de la cellule	74
III.4.1	Effet de la densité totale des défauts (N_t) aux interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL	74
III.4.2	Effet de l'épaisseur de l'ETL	75
III.4.3	Effet de la densité des donneurs de l'ETL	76
III.4.4	Effet de la section efficace des électrons et des trous de l'ETL.....	77
III.4.5	Effet du gap optique de l'ETL avec les paramètres obtenus par DFT	78
III.5	Analyse du rendement quantique (QE) et des propriétés courant-tension (J-V) et comparaison du modèle optimisé lorsque l'ETL est remplacé par le SnO_2	79
III.6	Bilan du chapitre.....	81
Références bibliographiques.....		82
Chapitre IV : Différentes approches innovantes pour la fabrication de la couche de transport d'électron (ETL)		84
IV.1	Dopage du SnO_x par titane (Ti) à l'aide de la pulvérisation magnétron réactive	85
IV.1.1	Préparation des substrats et dépôts des films	85
IV.1.2	Nomenclature des échantillons.....	85
IV.2	Résultats et discussion	86
IV.2.1	Composition chimique des films $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$	86
IV.2.2	Analyses des propriétés structurales par diffraction des rayons X et Raman ..	86
IV.2.3	Propriétés optiques et électriques.....	88
IV.2.4	Analyses des propriétés morphologiques et topographiques	89
IV.3	Propriétés des couches minces de TiO_2 dopé au Sn et élaborées par pulvérisation magnétron en mode réactif	92
IV.3.1	Préparation des substrats et dépôts des films	92
IV.3.2	Résultats et discussion.....	93
IV.4	L'influence du dopage sur les propriétés optiques et électriques	94

IV.4.1	Propriétés structurales des films	95
IV.4.2	Propriétés morphologiques	96
IV.5	Influence du dopage par l'étain (Sn) sur les propriétés des films minces de TiO_2 déposés par PLD.....	97
IV.5.1	Élaboration des films $\text{TiO}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	97
IV.5.2	Analyses des propriétés structurales par diffraction des rayons X et Raman ..	98
IV.5.3	Composition élémentaire des films/Analyse chimique	99
IV.5.4	Propriétés optiques et électriques	100
IV.5.5	Analyses des propriétés morphologiques	102
IV.6	Simulations des performances photovoltaïques des ETLs élaborés par la technique de pulvérisation magnétron	105
IV.7	Bilan du chapitre	107
Références bibliographiques.....		109
Chapitre V : Effet des additifs biosourcés et carbonés sur les propriétés optoélectroniques et structurales des pérovskites hybrides halogénées et sur leurs performances photovoltaïques simulées		111
V.1	Matériaux et élaboration des films	112
V.1.1	Matériaux	112
V.1.2	Préparation des films	112
V.2	Résultats et discussions	113
V.2.1	Influence de la chlorophylle sur les propriétés structurales de la pérovskite	113
V.2.2	Propriétés optiques des pérovskites dopées par la chlorophylle	115
V.3	Influence du mesquitol et de l'embelin sur les propriétés structurales et optiques .	117
V.4	Influence du mesquitol et de l'embelin sur les propriétés structurales et optiques .	118
V.5	Effet des additifs de carbone sur les performances de la cellule pérovskite	121
V.5.1	Structure de la cellule modélisée	121
V.6	Résultats et discussion	123
V.6.1	Effet de la densité effective d'états des bandes de valence et de conduction du carbone	123
V.6.2	Effet de l'épaisseur de la couche de carbone	124
V.6.3	Effet de la bande interdite de la couche de carbone	125
V.7	Bilan du chapitre	129
Références bibliographiques.....		131
Conclusion générale.....		133
Perspectives		135

Introduction générale

Environ 85 % de la production énergétique mondiale actuelle provient des énergies fossiles, qui sont non seulement des ressources dont la reconstitution est plus lente que l'utilisation qu'en font les humains, mais qui influencent également la croissance économique mondiale et contribuent à l'impact croissant du réchauffement climatique [1]. Selon les derniers rapports de l'ONU sur la croissance démographique, la population mondiale devrait augmenter d'environ 23 % d'ici 2050 [1]. Cette croissance s'accompagnera également d'une accélération de la demande en énergie. Pour s'assurer d'une production d'électricité à long terme, conforme à la croissance économique, aux besoins de consommation et aux préoccupations environnementales, la valorisation de l'énergie issue de sources renouvelables est d'une importance capitale. Parmi les sources (hydraulique, éolienne, biomasse, solaire), la croissance est surtout porteuse sur la conversion directe de l'énergie solaire en électricité, en particulier le photovoltaïque qui est considéré comme l'une des meilleures alternatives. La Terre reçoit environ $1,8 \times 10^{14}$ kW.s⁻¹ d'énergie solaire par an, et il est estimé que la quantité reçue en une heure est suffisante pour répondre aux besoins de l'humanité pendant plus d'un an [2]. Cependant, pour une conversion plus efficace et à moindre coût, il y a encore besoin de développer des approches innovantes et d'améliorer les technologies qui existent. En ce sens, depuis les travaux pionniers de Kojima et al, les cellules solaires à base de pérovskite apparaissent comme celles qui présentent le plus de potentiel pour l'avenir du photovoltaïque, notamment en raison de leurs excellentes propriétés optoélectroniques, de la diversité de leurs applications et de leur attractivité économique. Cependant, bien que très prometteuses, elles présentent de nombreuses faiblesses, notamment une durée de vie qui reste très faible. Les cellules solaires à base de pérovskites sont constituées d'une couche absorbante (la pérovskite) entourée par des transporteurs d'électrons et de trous. Ces transporteurs d'électrons (ETLs) sont généralement constitués des oxydes métalliques de titane et d'étain (TiO₂, SnO₂) et font partie des divers facteurs qui influent sur les performances des cellules pérovskites. Ces matériaux sont souvent déposés par voie chimique et nécessitent parfois un recuit post-dépôt à une température supérieure à 400 °C. D'une part, ces méthodes sont difficilement reproductibles et d'autre part, elles ne sont pas adaptées pour une production à grande échelle. Les propriétés des matériaux, dioxydes de titane et d'étain, dopés respectivement par l'étain et le titane, ont été étudiées par différentes approches. L'ingénierie des interfaces et l'optimisation des transporteurs d'électrons font partie des voies d'amélioration des performances de la cellule pérovskite.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser à ces deux axes d'amélioration de la cellule pérovskite, en couplant les simulations numériques et la réalisation expérimentale: le dopage optimisé des transporteurs d'électrons (TiO₂-SnO₂) et l'ingénierie des interfaces.

Ainsi, ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, une analyse critique des avancées majeures de la technologie des cellules solaires à base de pérovskites est présentée, en se focalisant notamment sur les transporteurs d'électrons et de trous (ETL et HTL) et l'ingénierie des additifs.

Dans le deuxième chapitre sera présentée la démarche méthodologique essentielle à la compréhension des résultats qui seront présentés dans les trois chapitres suivants. Dans un premier temps, nous allons présenter les techniques de dépôt par ablation laser pulsé et par pulvérisation magnétron que nous avons utilisé pour élaborer nos films minces d'ETL. Ensuite, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation ainsi que les logiciels de simulation.

Le chapitre trois sera consacré à la simulation numérique multi-échelles. Tout d'abord, nous présenterons les résultats de simulations obtenus par calculs *ab initio* des matériaux TiO_2 , SnO_2 dopés respectivement par Sn et Ti. Ensuite, les résultats de simulations avec SCAPS-1D seront présentés. Ils montreront les effets du TiO_2 et du SnO_2 , dopés et non dopés, lorsqu'ils sont utilisés pour modéliser une structure pérovskite.

Le chapitre quatre sera dédié à la présentation des approches innovantes pour la fabrication de l'ETL. Nous présenterons les propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux TiO_2 et SnO_2 dopés respectivement par le Sn et le Ti que nous avons réalisés par les méthodes de dépôt par ablation laser et par pulvérisation magnétron.

Enfin, dans le dernier chapitre, l'accent sera mis sur l'ingénierie des additifs. Dans ce chapitre, trois additifs biosourcés, la chlorophylle, le mesquitol et l'embelin seront respectivement incorporés dans une pérovskite à double cation, riche en formamidinium, et les propriétés optoélectroniques et structurales sont étudiées. Ce chapitre présente également l'effet bénéfique des additifs de carbone sur la cellule pérovskite en utilisant le logiciel de simulation SCAPS-1D.

La thèse se terminera par une conclusion générale suivie des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] A. Raj, M. Kumar, A. Anshul, *Mater. Today Chem.* **2021**, 22, 100595.
- [2] M. Thirugnanasambandam, S. Iniyan, R. Goic, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, 14, 312.

Chapitre I : État de l'art sur la pérovskite; les transporteurs de charges et les additifs

Face aux enjeux énergétiques et environnementaux, la valorisation de l'énergie issue de sources renouvelables est d'une importance capitale. De toutes les sources, d'énergies renouvelables, le soleil représente le meilleur atout pour l'humanité, notamment, son exploitation à travers l'effet photovoltaïque (PV) qui représente l'approche idéale pour convertir directement cette énergie en électricité. Durant ces dernières décennies, la recherche dans le domaine PV s'est intensifiée, conduisant ainsi à l'émergence de nombreuses générations de cellules solaires. Cependant, un déploiement massif et à grande échelle de l'énergie solaire PV exige non seulement de nouvelles approches dans l'industrialisation, mais aussi de l'amélioration des performances des technologies à très fort potentiel à l'échelle du laboratoire. Ces améliorations sont indispensables pour un équilibre du triangle d'or de la technologie solaire, défini par le coût, le rendement et la stabilité. L'objectif de ce chapitre est de présenter une analyse critique des avancées majeures de la technologie des cellules solaires à base de pérovskites, en se focalisant notamment sur les transporteurs d'électrons et de trous (ETL et HTL) et l'ingénierie des additifs. S'agissant des ETL et HTL, nous nous limiterons spécifiquement aux matériaux suivants : spiro-OMeTAD, le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2) et les matériaux carbonés. Néanmoins, afin de situer le contexte, nous présenterons brièvement les différentes générations de cellules solaires.

I.1 Différentes générations de cellules solaires

En raison de l'émergence de nombreuses méthodes de fabrication et des matériaux semi-conducteurs utilisés, les cellules solaires sont classées en quatre grandes générations, réparties comme suit :

1. Les cellules de première génération, en silicium monocristallin ou polycristallin, dont les rendements actuels sont respectivement de 27,3 et 24,4 % pour une limite théorique de 33,41 % [2]. Elles constituent non seulement la technologie la plus utilisée dans les modules, mais également la plus mature. Elles représentent plus de 90 % du marché photovoltaïque (PV). Cette génération comprend également des technologies de cellules comme le PERC (Passivated Emitter and Rear Contact), le TOPCON (Tunnel Oxide Passivated Contact) et les cellules bifaciales pour lesquelles des rendements proches de 30 % peuvent être obtenus. Cependant, en raison notamment de leurs processus de fabrication énergivores, leurs coûts sont relativement élevés.
2. Les cellules solaires de deuxième génération, nées de la volonté de minimiser le coût des cellules de première génération. Elles sont constituées de silicium amorphe, de matériaux quaternaires intrinsèques dopés p, notamment le tellure de cadmium (CdTe) et le CIGS (cuivre, indium, gallium et sélénium ou soufre), ainsi que l'arséniure de gallium (GaAs). En dépit des avantages de cette génération de cellules solaires, sa commercialisation à grande échelle reste un défi, en raison de la non-compétitivité en ce qui concerne leur efficacité de conversion et le coût.

3. La troisième génération de cellules solaires est considérée comme celle à base de matériaux avancés. Elle regroupe les cellules à base de polymères organiques, les cellules à colorant (DSSC), les cellules pérovskites (Pvk), les cellules photoélectrochimiques, et les cellules solaires à points quantiques [3]. Elles se distinguent surtout par leurs faibles coûts et leurs mécanismes de fonctionnement. Cependant, comme pour toutes les cellules à simple jonction, leur efficacité se heurte à la limite théorique de Shockley-Queisser (SQ). En effet, la troisième génération regroupe également les cellules multi-jonctions et notamment des cellules tandem qui permettent d'excéder la limite théorique définie par SQ pour les cellules à simple jonction. Théoriquement, il est prévu que l'efficacité des cellules multi-jonctions puisse atteindre jusqu'à 45 % [4]. En particulier, les derniers records enregistrés sont respectivement de 30,1 et 34,85 % pour les jonctions Pvk/Pvk et Pvk/Si.
4. Récemment, les nanomatériaux à base de points quantiques sont apparus comme de nouveaux matériaux absorbeurs pour la conversion de l'énergie solaire. Cette innovation a ouvert la voie vers une quatrième génération de cellule PV. Des efforts sont actuellement déployés pour concevoir des structures hybrides organiques et inorganiques capables de mieux convertir de l'énergie solaire. Généralement, ils sont utilisés de trois manières : comme cellules photovoltaïques métal-semi-conducteur ou à jonction Schottky, cellules solaires hybrides polymère-semi-conducteur et cellule solaire sensibilisée aux points quantiques (quantum dot sensitized solar cell) [5]. Cette génération de cellules solaires combine faible coût, flexibilité des films minces polymères et stabilité des nanostructures organiques.

Les figures I-1 et I-2 présentent un résumé de l'évolution du rendement de toutes ces générations de cellules, les derniers records confirmés, ainsi que les paramètres PV calculés par SQ en fonction de la bande interdite des matériaux absorbeurs, d'après le NREL.

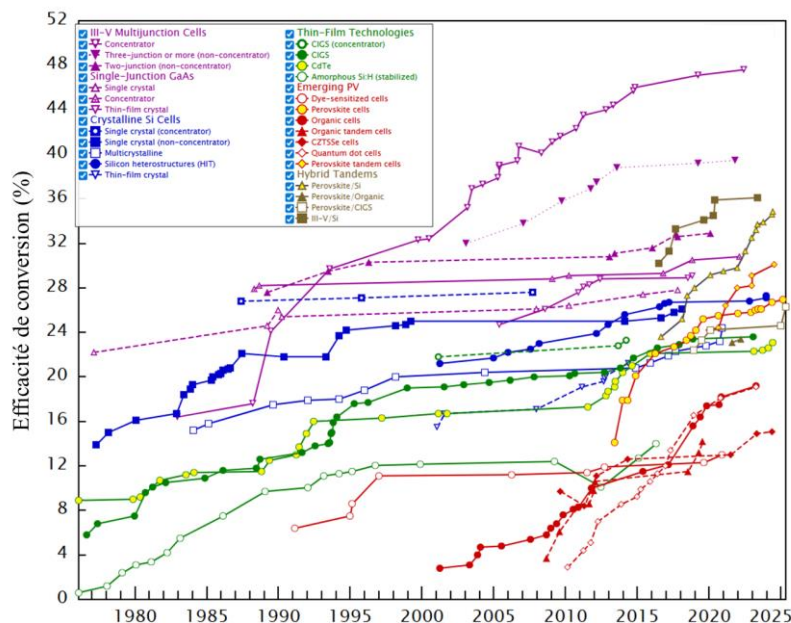


Figure I-1: L'évolution du rendement de conversion des cellules solaires PV de toutes les générations de 1976 à 2025 [6].

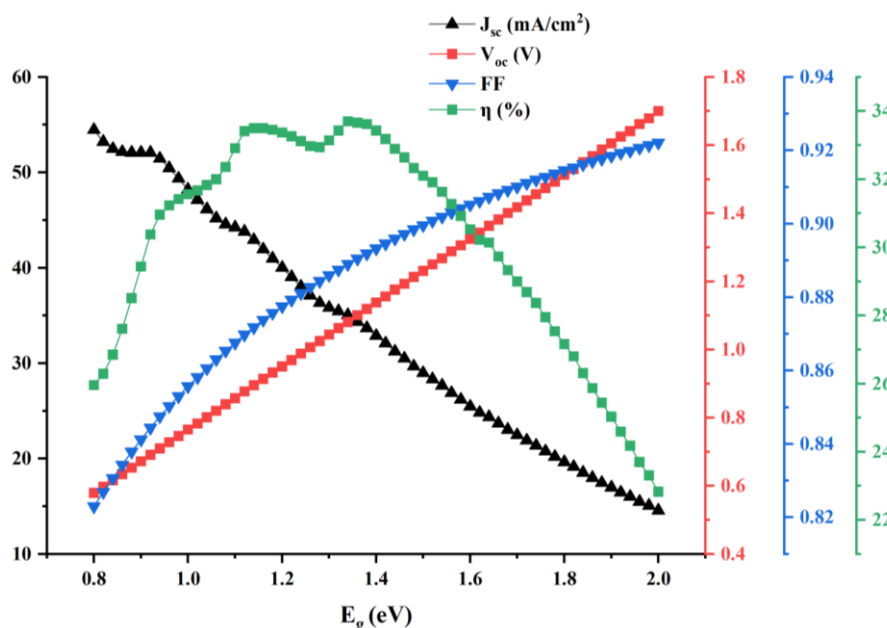


Figure I-2: Limite théorique des différents paramètres photovoltaïques en fonction de la bande interdite du matériau absorbant, calculée par Shockley-Queisser [7].

En effet, de toutes ces cellules solaires, les cellules pérovskites de la troisième génération sont celles qui présentent le plus fort potentiel pour l'avenir du photovoltaïque. Grâce à leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles et à leur flexibilité de composition, elles ont, en particulier, l'avantage de présenter un rendement élevé ($\approx 27\%$) et des coûts très faibles comparativement aux cellules à base de silicium. Dans le cas des matériaux pérovskite ayant une bande interdite d'environ $1,5\text{ eV}$, ce graphique permet de calculer des limites théoriques de 31% [8] et 32% respectivement pour les simples jonctions pérovskites à base de méthylammonium (MAPbI_3) et de 32% pour celles à base de formamidinium (FAPbI_3) [9].

I.2 Généralités sur les pérovskites

I.2.1 Découverte et définition d'une pérovskite

Au sens minéralogique du terme, une pérovskite est un minéral ayant une structure de type ABO_3 , où A est un métal des terres rares et B un métal de transition. Cependant, en science des matériaux, les pérovskites halogénées sont des composés de structure ABX_3 , dans laquelle A, B et X sont respectivement un cation, un métal divalent et un ion halogénure [10]. Ce dernier groupe de matériaux aux propriétés physiques exceptionnelles suscite depuis plus d'une décennie des intérêts prononcés au sein de la communauté photovoltaïque (PV). Cependant, les matériaux pérovskites ne sont pas aussi récents qu'on pourrait le penser. Découverte pour la première fois dans les montagnes russes de l'Oural par le minéralogiste August Alexander Kämmerer dans les années 1839, l'échantillon a été envoyé en Allemagne pour être étudié par le minéralogiste et cristallographe Gustav Rose (1798-1873), qui a déterminé ses propriétés et sa composition chimique [11]. Ce matériau a été nommé pérovskite en honneur à l'homme d'État et minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Von Perovski (1792-1856). Les pérovskites sont depuis lors définies comme tous les matériaux ayant la même structure que le titanate de calcium (CaTiO_3) ou ayant pour formule ABX_3 . La flexibilité que présente cette structure ABX_3

permet d'ajuster avec aisance sa composition chimique et fait d'elle un bon candidat pour de nombreuses applications. Parmi celles-ci, on peut citer les pérovskites hybrides organiques-inorganiques pour les photodétecteurs, les lasers à faible coût et les LED, les pérovskites inorganiques isolantes (SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3) pour des applications électroniques, optoélectroniques [12], ainsi que pour des applications en photocatalyse comme catalyseurs des réactions électrochimiques [13]. Les pérovskites des oxydes classiques ont des applications ferroélectriques et piézoélectriques (pour mémoire non volatiles, comme les capteurs et actuateurs) [14], alors que les pérovskites hybrides halogénées ont des applications photovoltaïques [15], sur lesquelles nous nous focaliserons dans la suite de ce manuscrit.

I.2.2 Les pérovskites hybrides halogénées

Il existe deux grandes familles de pérovskites halogénées pour le photovoltaïque. Les pérovskites halogénées multicouches 2D de formule structurale générique $(\text{A})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{MX}_{3n+1}$ (n est un entier), où A est un cation alkylammonium aliphatique ou aromatique primaire, M est un métal divalent et X est un anion halogénure. Les pérovskites hybrides halogénées 3D sont des cristaux ioniques ayant un arrangement dont le motif est de la forme ABX_3 [16]. Où, A est un cation monovalent organique ou inorganique, B est un métal divalent et X un ion halogénure. Le réseau 2D est constitué de gros cations organiques hydrophobes et de feuillets d'octaèdres $[\text{MX}_6]^{4-}$ empilés les uns sur les autres, ce qui offre une meilleure stabilité, mais un transport de charge limité. Tandis que les pérovskites 3D possèdent un réseau cristallin continu d'octaèdres $[\text{BX}_6]$ qui favorise de meilleures propriétés optoélectroniques, mais leur stabilité est moins bonne. Dans le cadre de notre recherche, nous nous concentrerons exclusivement sur la pérovskite tridimensionnelle. En effet, en raison de la taille des cations A et B du réseau 3D, la structure cubique idéale de la pérovskite est obtenue pour très peu de matériaux. De manière générale, le cation A est le méthylammonium ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) ou le formamidinium ($\text{FA} = \text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$) dans le cas des pérovskites organiques et le césium (Cs^+) pour les pérovskites inorganiques, B est un métal divalent qui est souvent du Pb^{2+} (mais aussi $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$, Ca^{2+} , Sn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Ge^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ou Yb^{2+}) et X un ion halogénure principalement I^- , Br^- et Cl^- ou leurs mélanges. Un autre élément qui pourrait jouer le rôle du cation A est le guanidinium (GA), mais, contrairement aux MA et FA , qui contiennent respectivement une et deux fonctions amines, le GA contient trois fonctions amines et donc forme davantage de liaisons hydrogène avec les ions iodure qui le rend plus stable que ces derniers. Cependant, sa taille trop grande ne permet pas de former une structure tridimensionnelle [17]. En fonction, du rayon ionique des éléments qui composent une pérovskite, elle peut facilement passer d'une phase de haute symétrie (structure cubique) à une phase de faible symétrie (structure tétragonale ou orthorhombique). En effet, environ huit décennies après l'étude de Gustav Rose, Victor Goldschmidt a mené une étude sur la structure cristalline de cette famille de matériaux et proposé un facteur t , dit de tolérance, donnée par l'équation I.1, qui permet de prédire leurs propriétés, leur stabilité et d'éviter toute sorte de distorsion des matériaux.

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec, R_A , R_X et R_B qui sont respectivement, le rayon du cation A^+ , de l'halogénure X et du cation métallique B^{2+} . Ces pérovskites sont constituées de feuillets d'octaèdres liés par des sommets et cristallisent dans une symétrie orthorhombique de paramètres de maille ($a = 5,367 \text{ \AA}$; $b = 7,644 \text{ \AA}$; $c = 5,444 \text{ \AA}$) [18]. Selon la valeur de t , et en comparaison avec la structure cubique, des modifications importantes peuvent être observées dans la structure. De manière empirique, on retrouve une structure cubique idéale lorsque t est compris entre 0,85 et 1,0 ($0,85 < t < 1,0$) [19]. Comme le montre la figure I-3c, dans une structure idéale de pérovskite, les cations A^+ occupent les huit sommets du cube, le cation B^{2+} occupe le centre et les anions X^- se trouvent au centre des faces et forment un octaèdre BX_6 . Le cation A^+ , au centre du cube, forme un polyèdre AX_{12} , tandis que le cation divalent B , plus petit, forme un octaèdre BX_6 , partageant ainsi les sommets du réseau pérovskite 3D. La figure I-3 a, b et c présente une synthèse du facteur de tolérance, des fonctions amines qui contiennent les principaux cations organiques capables de former une structure tridimensionnelle (3D) et l'occupation des différents composés du réseau cubique ABX_3 . Le tableau I-1 offre un aperçu du rayon des cations et des anions qui permettent de former une structure pérovskite cubique 3D.

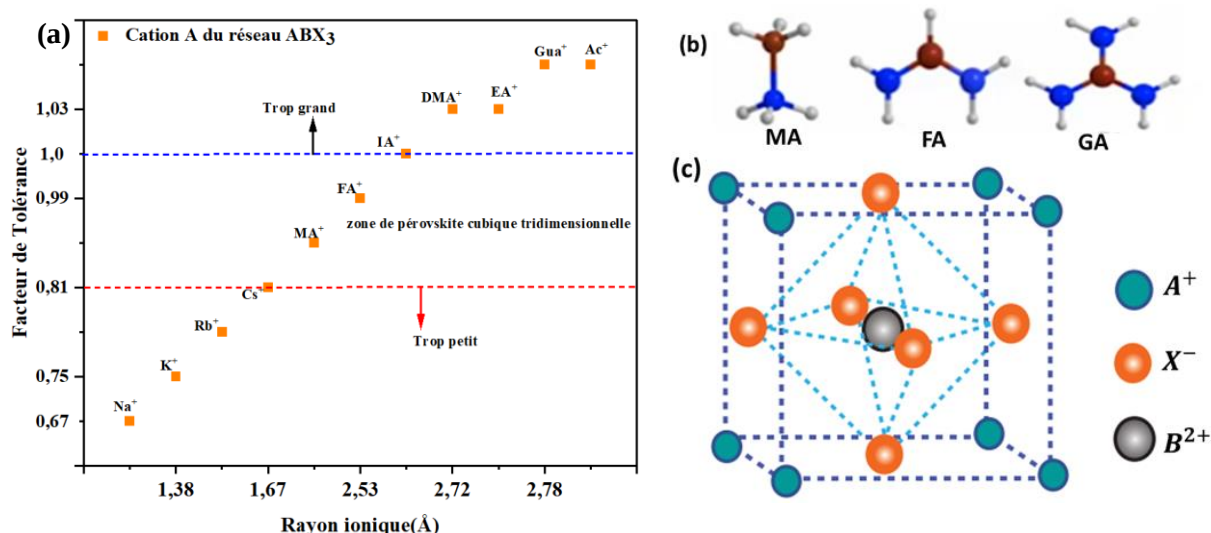


Figure I-3: Facteur de tolérance et maille cristalline (a) Facteur de tolérance des cations MA et FA, (b) Fonction amines des ions MA, FA et GA (c) Position des ions dans les mailles cristallines.

Tableau I-1: Rayons ioniques des cations et des anions les plus utilisés dans les pérovskites pour le photovoltaïque [20], [21].

Cation	Rayon ionique (pm)	Facteur de tolérance
Sodium (Na^+)	102	0,67
Potassium (K^+)	138	0,75
Rubidium (Rb^+)	152	0,78
Césium (Cs^+)	167	0,81
Méthylammonium (MA^+)	217	0,91
Formamidinium (FA^+)	253	0,99
Imidazolium (IA^+)	258	1,00
Diméthylammonium (DMA^+)	272	1,03

Ethylammonium (EA^+)	274	1,03
Guanidinium (Gua^+)	278	1,04

Cation (B^{2+})	Rayon ionique (pm)	Anion (X^-)	Rayon ionique (pm)
Pb^{2+}	119	I^-	220
Sn^{2+}	110	Br^-	196
Ge^{2+}	73	Cl^-	181
		F^-	129

I.2.3 Ingénierie de la composition des pérovskites hybrides halogénées

Les cristaux de pérovskites hybrides sont spécifiquement fabriqués à base de composants organiques et inorganiques. Pour améliorer les performances des dispositifs à base de ces pérovskites, différentes stratégies ont été adoptées. Parmi lesquelles, l'ingénierie de la composition des ions occupant le site A du réseau ABX_3 a été très étudiée. Il convient de noter qu'en fonction du nombre de cations qui occupent le site A, les pérovskites hybrides halogénées sont classées en pérovskite à simple, double, triple et quadruple cations. Les pérovskites à simples cations, généralement MAPbI_3 et FAPbI_3 , sont non seulement très sensibles à la lumière et à l'humidité, mais elles nécessitent aussi l'ajustement de leur bande interdite. Par exemple, l'utilisation de FAPbI_3 à la place de MAPbI_3 est avantageuse en raison de sa bande interdite, plus proche de l'optimum pour une jonction simple, qui permet d'obtenir une meilleure efficacité pour la collecte des photons. Toutefois, il est important de noter que le FAPbI_3 souffre d'une instabilité structurelle à température ambiante, puisqu'il peut se cristalliser soit en une phase hexagonale δ non pérovskite et photo-inactive (phase jaune), ou en une phase pérovskite α photoactive (phase noire), qui est sensible aux solvants et à l'humidité [22]. Une autre pérovskite à simple cation importante pour le PV, est la pérovskite hybride halogénée (CsPbI_3 , CsPbBr_3) purement inorganique à base de césium qui possède une excellente stabilité thermique. Cependant, le CsPbBr_3 n'a pas une bande interdite idéale pour le PV et la pérovskite CsPbI_3 se cristallise, à température ambiante, dans une phase orthorhombique δ photo-inactive (phase jaune). De plus, la phase pérovskite photoactive (phase noire) du CsPbI_3 qui possède des propriétés d'absorption intéressantes, n'est stable qu'à des températures supérieures à 300 °C [23]. Afin de tirer parti des avantages et de limiter les inconvénients de chacune de ces trois pérovskites, celles-ci ont été dopées et/ou combinées pour former des pérovskites à deux, trois ou quatre cations. Dans le cas des pérovskites à double cations, le site A est occupé par deux cations différents. Par exemple, FA^+ et MA^+ , MA^+ et Cs^+ ou FA^+ et Cs^+ . Ce dopage et/ou mélange permet non seulement d'améliorer la tolérance structurale, de réduire les éventuelles distorsions du réseau cristallin, mais aussi d'accroître la stabilité thermique et environnementale. Quant aux pérovskites à triple cations, elles sont une combinaison des ions Cs^+ , FA^+ et MA^+ . L'ajout d'un troisième cation au doublet MA^+ et FA^+ peut avoir différents

effets, notamment : à haute température l'ion Cs^+ en quantité contrôlée permet de stabiliser la structure, le FA^+ offre une possibilité pour diminuer le gap énergétique, ce qui est favorable à l'absorption solaire et le MA^+ facilite une cristallisation homogène du film [24]. Enfin, les pérovskites à quatre cations sont composées de Rb^+ Cs^+ , FA^+ et MA^+ et donnent souvent des rendements élevés. Toutefois, ces pérovskites sont moins stables que celles à triple cation [25].

I.2.4 Techniques de dépôt des pérovskites

En matière d'efficacité et même de stabilité, les progrès rapides de la pérovskite à l'échelle du laboratoire sont aussi liés aux méthodes de dépôt qui sont utilisées. De nombreuses méthodes permettent de déposer des films minces de pérovskites. Cependant, le choix d'une méthode de dépôt dépend de plusieurs facteurs, tels que la rentabilité, l'évolutivité et les exigences spécifiques aux applications visées. Selon que nous soyons à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle, on retrouve respectivement le spin-coating, drop-casting, dip-coating et le slot-die coating, blade coating, gravure printing et spray coating. Toutefois, il est important de noter qu'une méthode peut être efficace à l'échelle du laboratoire et ne pas être adaptée pour un développement à grande échelle. C'est le cas du spin-coating (one step spin-coating et two step-spin Coating), la méthode la plus utilisée et qui donne les meilleures performances en laboratoire [26]. Malgré son faible coût, sa simplicité et sa rapidité, elle n'est pas adaptée pour une production à grande échelle. Quant aux méthodes à grande échelle précitées, elles ont toutes leurs avantages et inconvénients. Cependant, la plus utilisée est le slot-die coating. Cette méthode est très précise bien qu'elle nécessite des équipements coûteux et bon contrôle de la viscosité de la solution [27].

I.2.5 Structure N-I-P et P-I-N des cellules pérovskites

L'architecture typique d'une structure solaire pérovskite comprend cinq couches interactives, dont un absorbeur intrinsèque pris en sandwich entre deux couches de transport de charges négatives et positives (ETL et HTL), ainsi que deux électrodes destinées à la collecte des charges. Selon que la lumière arrive sur l'ETL ou l'HTL, elles sont divisées en architectures mésoporeuse n-i-p, planaires n-i-p et inversées p-i-n. Ici, n et p font respectivement référence aux matériaux de type n et de type p, et i à la couche intrinsèque, c'est-à-dire la couche active. La première configuration de cellule photovoltaïque à base de pérovskite testée fut la structure mésoporeuse conventionnelle de type n-i-p, dans laquelle le colorant photosensible a été remplacé par des semi-conducteurs halogénures de plomb dans une architecture classique de type DSSC [28]. En 2016, bien que la structure mésoporeuse n-i-p ait montré un rendement plus prometteur (21,6 %) que celle de la structure planaire n-i-p (20,7 %), elle a été très vite abandonnée puisque la procédure nécessite des températures élevées [21]. Quant aux structures planaires p-i-n, il s'agit d'une inversion de l'architecture n-i-p. Elle a été développée pour la première fois par Jeng et al., après avoir découvert que la pérovskite est un matériau ambipolaire [29]. Pour les cellules à simple jonction, la comparaison des paramètres photovoltaïques entre les structures planaires n-i-p et p-i-n montre que, de manière traditionnelle, les PSCs de type n-i-p étaient plus efficaces pour la conversion de l'énergie solaire. Cependant, les avancées récentes indiquent que les PSCs de type p-i-n ont désormais surpassé les configurations n-i-p en termes d'efficacité certifiée [30]. En 2025, les rendements les plus élevés des configurations

p-i-n et n-i-p sont respectivement de 26,95 % et 25,4 % pour une simple jonction. Les figures (I-4a et I-4b) et (I-4c et I-4d) illustrent respectivement les structures planaires n-i-p et p-i-n et mésoporeuse n-i-p et mésoporeuse p-i-n.

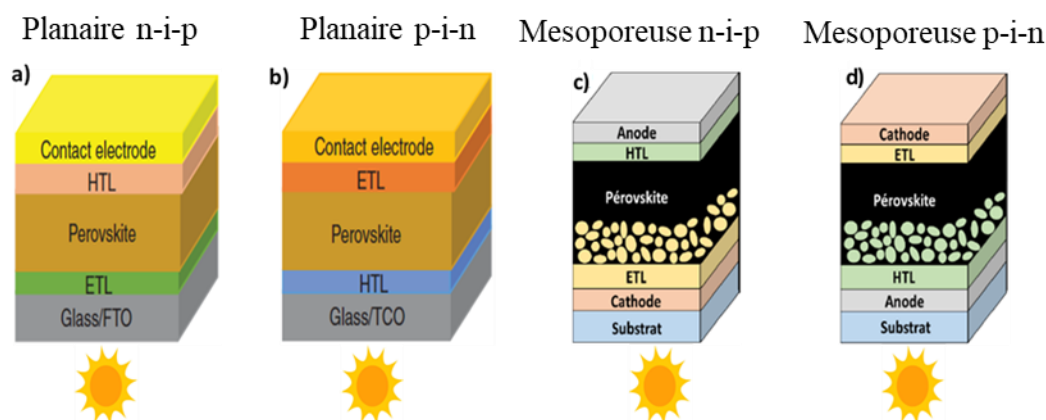


Figure I-4: Différentes structures de cellules solaires à base de pérovskite [31]

I.2.6 Propriétés optoélectroniques des matériaux pérovskites

I.2.6.1 Propriétés optiques

Le rendement élevé des cellules pérovskites est en grande partie attribué aux propriétés optoélectroniques de l'absorbeur. En effet, avec un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^5 cm^{-1} , une bande interdite modulable selon la composition des cations organiques et des halogènes, le spectre d'absorption s'étend jusqu'au proche infrarouge (voir figure I-5).

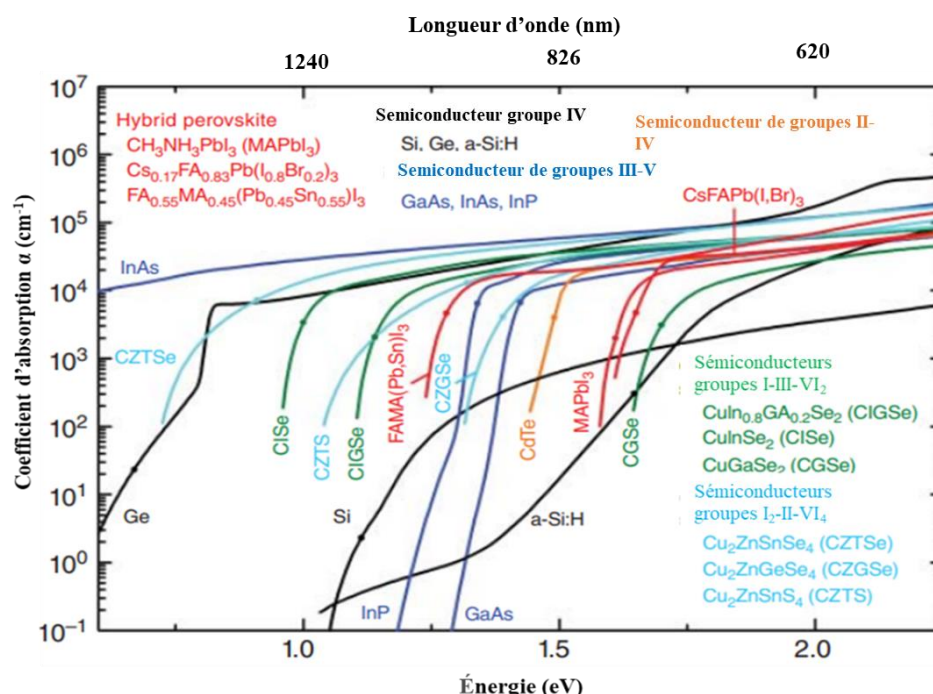


Figure I-5: Spectre du coefficient d'absorption α des matériaux absorbeurs les plus utilisés pour le PV [7].

Les défauts des matériaux pérovskites impactent peu les propriétés optiques, car ces matériaux ont une grande tolérance aux défauts [32]. Dans ces matériaux, la transition des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) se fait de manière directe, ce qui dans un

semi-conducteur facilite l'absorption des photons. Ces matériaux ambipolaires ont non seulement un transfert de charge équilibré et une durée de vie élevée des porteurs de charges, mais aussi une grande longueur de diffusion des porteurs, ce qui permet aux paires électron-trou photo-crées de se déplacer sur des distances suffisamment grandes. Un autre avantage des pérovskites hybrides halogénées est que l'énergie de liaison des excitons est relativement faible (< 30 meV). Les pérovskites hybrides halogénées sont ainsi parmi les rares matériaux qui combinent presque toutes les propriétés optiques adaptées au photovoltaïque.

I.2.6.2 Propriétés de transport

Les pérovskites hybrides halogénées sont des matériaux ambipolaires, qui permettent d'assurer le transport des électrons et des trous, ce qui les rend particulièrement intéressantes par rapport aux semi-conducteurs classiques, comme le silicium. Sous l'influence d'un champ électrique $\vec{E}$, de mobilité μ d'électron ou sous l'influence d'un gradient de concentration, l'aptitude des excitons à se mouvoir dans le cristal s'exprime, par les équations ci-dessous.

$$\vec{v}_e = \mu_e \vec{E} \quad (\text{Eq. I. 2})$$

et

$$\varphi_e = -D_e \frac{dn}{dx} \quad (\text{Eq. I. 3})$$

où φ_e est une densité de flux exprimée en (cm^2/s). Cependant, quand on veut vraiment analyser, pour des applications PV, la cinétique des paires électron-trou dans ces matériaux, on évalue plutôt la longueur de diffusion L_D des porteurs de charge. En fonction du temps de vie $\tau_{n,p}$ et du coefficient de diffusion $D_{n,p}$ donné par l'équation I.4.

$$L_{n,p} = \sqrt{D_{n,p} \tau_{n,p}} \quad (\text{Eq. I. 4})$$

où, D_e est défini par la relation d'Einstein:

$$D_e = \frac{\mu_e k_B T}{e} \quad (\text{Eq. I. 5})$$

et, μ_e la mobilité des électrons donnée par :

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{Eq. I. 6})$$

avec, e est la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, T la température et m^* la masse effective des électrons. Selon la méthode de dépôt et la composition de la pérovskite, différentes valeurs peuvent être trouvées dans la littérature. En 2013, Stranks et al. ont déposé le MAPI par spin-coating et mesuré une longueur de diffusion de l'ordre de 100 nm [33]. Quant à la dissociation et aux mobilités des charges, Ponseca et ses collègues ont trouvé qu'après photoexcitation, les paires électron-trou sont générées presque de manière instantanée à l'interface $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et se dissocient après environ 2 ps, formant ainsi des charges très mobiles dans le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Cependant, la mobilité des charges aux interfaces se retrouve réduite de plus de 3 fois (25 à $7,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) lorsque l' Al_2O_3 est remplacé par le TiO_2 [34]. Comparativement aux mobilités dans le silicium, respectivement de l'ordre de $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour les électrons et $10^2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les trous, celles de MAPI sont faibles, mais grandes par rapport à celles des semi-conducteurs organiques 10^{-4} - $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [35]. Les charges générées doivent être capables de parcourir une certaine distance pendant leurs temps de vie. En ce sens, la densité des défauts joue un rôle déterminant, car elle peut avoir des impacts sur les propriétés optoélectroniques, dont la longueur de diffusion des porteurs de charges. Il a été démontré que

les monocristaux de pérovskite présentant des densités de défauts d'environ 10^8 - 10^{10} cm⁻³ ont des longueurs de diffusion dépassant 100 µm. Cependant, dans le cas des films minces polycristallins, les longueurs de diffusion sont inférieures à 10 µm, car les densités de défauts y sont comprises entre 10^{16} et 10^{18} cm⁻³ [36].

I.3 Défauts et impuretés dans la cellule pérovskite

Lors de l'absorption des photons incidents, les porteurs sont créés dans l'absorbeur et sont extraits par l'ETL ou par l'HTL. En pratique, pour améliorer les performances d'une cellule pérovskite, il est essentiel de comprendre les différentes pertes qui interviennent tout au long du trajet, depuis l'absorbeur jusqu'aux électrodes. En ce sens, les propriétés des interfaces Pvk/ETL et HTL/Pvk jouent un rôle important dans les performances d'une structure pérovskite. Ces interfaces sont connues pour être à l'origine des pertes par recombinaisons non radiatives qui impactent directement la tension de court-circuit (V_{oc}) et le facteur de forme (FF) de la cellule pérovskite [37]. Dans ce travail, nous nous intéresserons particulièrement aux impuretés présentes aux interfaces afin de les réduire en jouant sur les propriétés des ETLs.

I.3.1 Recombinaisons radiatives dans les pérovskites

La recombinaison radiative est le processus par lequel un électron excité de la bande de conduction (BC) se recombine avec une lacune dans la bande de valence (BV) en émettant un photon d'énergie proche de l'énergie du gap du matériau semi-conducteur. Lorsqu'un électron est excité, son énergie étant supérieure à celle du réseau l'évacue pour revenir à l'équilibre thermodynamique. Pour ce faire, l'électron perd son énergie en émettant un photon. Dans les semi-conducteurs destinés aux applications PV, ce mécanisme est thermodynamiquement inévitable. Cependant, dans les matériaux à gap direct, comme les pérovskites, la réémission de photons se fait pendant un temps très court. En raison de leur coefficient d'absorption élevé, ces matériaux absorbent plus facilement que ceux à gap indirect, mais émettent aussi plus facilement. Ce mécanisme de réémission de photons (voir la figure I-6) réduit la densité des porteurs libres et constitue une perte qui limite de manière ultime le rendement de ces cellules. Ces pertes peuvent être calculées par la relation ci-après.

$$R_{rad} = r \times (n \times p - n_i^2) \quad (Eq. I.7)$$

Avec, r le coefficient de recombinaison radiative.

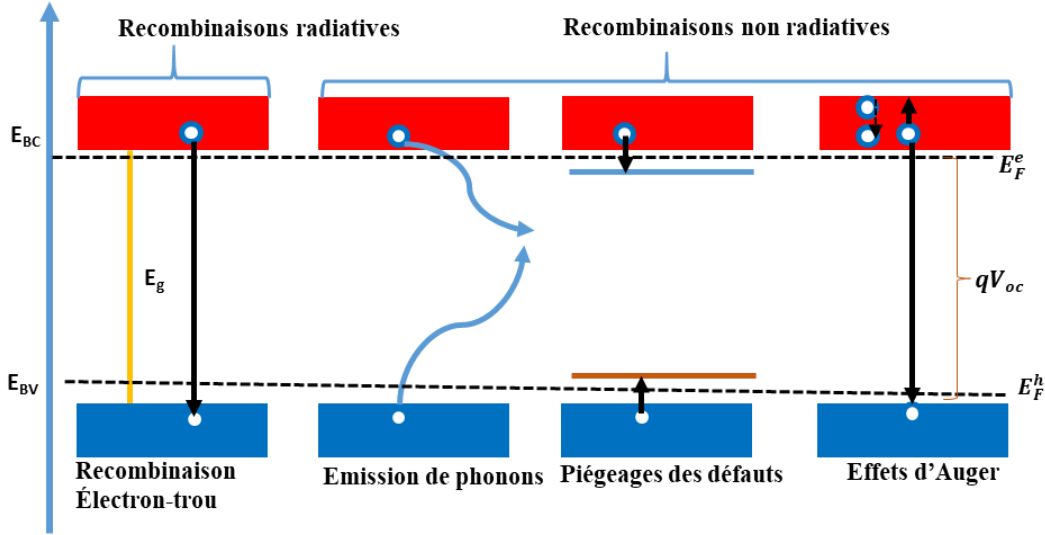


Figure I-6: Différents mécanismes de recombinaison dans une cellule solaire à base de pérovskite.

I.3.2 Recombinaisons non-radiatives dans les cellules pérovskites

Les pérovskites hybrides halogénées contiennent différents types de défaut, notamment des défauts ponctuels, des sites d'impuretés métalliques, des défauts aux joints de grains, des irrégularités de surface et des agrégats de plomb. Du point de vue énergétique, ces défauts sont divisés en défauts de surface, localisés près des bords des bandes et en défauts profonds, qui se trouvent dans des états énergétiques intermédiaires de la bande interdite. Ces défauts apparaissent souvent pendant le recuit, en raison de la volatilité des matériaux organiques. Ils affectent considérablement les performances des cellules et favorisent la recombinaison des porteurs en influençant directement l'efficacité, la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF). En particulier, le facteur de forme peut être influencé par des variations de la résistance série (R_s), de la résistance parallèle (R_p) et du courant de saturation (J_0) à travers les relations $FF_s = FF_0(1 - R_s)$ et $FF_p = FF_0(1 - \frac{1}{R_p})$, avec $FF_0 = \frac{v_{oc} - \ln(0,72 + v_{oc})}{v_{oc} + 1}$, où FF_0 , représente le facteur de forme de la cellule idéale et $v_{oc} = \frac{q}{nkT} V_{oc}$. Il existe également d'autres pertes puisque l'électron peut perdre son énergie en interagissant avec le réseau cristallin et se mettre à vibrer, c'est le cas de l'émission de phonons. En plus, il y a souvent des défauts électrostatiques qui peuvent produire des niveaux supplémentaires dans le gap, notamment en raison des procédés de fabrication qui donnent généralement lieu à des cristaux non parfaits. Cependant, les pertes par recombinaisons non radiatives dues aux interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL sont les plus critiques [38].

I.3.3 Analyse et quantification des pertes énergétiques dans les cellules pérovskites

Au sein de la cellule, les pertes totales R sont la somme des recombinaisons de Shockley Read-Hall (R_{SRH}), radiative et Auger. Les recombinaisons SRH sont principalement dues à la présence de défauts et peuvent être évaluées par leur densité N_t et leur position E_t dans le gap.

$$R^{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_n(p + p_t) + \tau_p(n + n_t)} \quad (Eq. I.8)$$

avec , n_t , p_t les densités des électrons et de trous qui peuvent être exprimées en fonction des densités intrinsèques (n_i), conformément aux équations I.9 et I.10.

$$n_t = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \quad (Eq. I. 9)$$

$$p_t = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right) \quad (Eq. I. 10)$$

où E_i , E_t , k_B et T désignent respectivement le niveau de Fermi intrinsèque, le niveau de Fermi associé aux défauts, la constante de Boltzmann et la température. Contrairement aux pertes par recombinaisons radiatives (dominant dans les semi-conducteurs à gap direct comme les pérovskites) et non radiatives, il existe aussi la recombinaison Auger. C'est un processus de dissipation thermique dans lequel l'énergie excédentaire issue de la recombinaison électron-trou est transférée aux électrons ou aux trous, les excitant vers des états énergétiques plus élevés au sein de la même bande plutôt que d'émettre des photons. Cette recombinaison est surtout présente dans les semi-conducteurs où le niveau de dopage est élevé. Elle est considérée comme étant négligeable dans les cellules pérovskites. En effet, la recombinaison Auger est dominante lorsque la concentration des porteurs dans le matériau absorbeur dépasse 10^{17}cm^{-3} . Cependant, les concentrations de porteurs des pérovskites hybrides halogénées restent souvent inférieures à 10^{15}cm^{-3} [8]. De manière générale, la recombinaison totale R au sein de la cellule solaire est donc la somme des recombinaisons de Shockley Read-Hall (R_{SRH}), radiatives et d'Auger. Cette somme peut être mathématiquement formalisée par la relation ci-après.

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n - k_2 n^2 - k_3 n^3 \quad (Eq. I. 11)$$

Avec, n la densité des porteurs photogénérés et k_1 , k_2 et k_3 étant respectivement les constantes de vitesse des recombinaisons radiatives, non radiatives et les recombinaisons Auger. Ici, lorsque la densité des porteurs n est faible, $k_1 n$ (SRH) domine, à densité moyenne, $k_2 n^2$ (non radiatif) domine et à forte densité $k_3 n^3$ (Auger).

I.3.4 Mesure et suppression des pertes par recombinaisons non-radiatives dans les cellules solaires à base de pérovskite

Les pertes par recombinaisons non-radiatives peuvent être mesurées en quantifiant la photoluminescence externe du rendement quantique (ou en anglais Photoluminescence Quantum Yield (PLQY)) ou en mesurant l'électroluminescence de l'efficacité quantique (EQE_{EL}), mises en équation par les expressions (I.12) et (I.13) [39].

$$V_{oc,non-rad} = V_{oc,rad} - V_{oc} = -\frac{k_B T}{q} \ln(PLQY) \quad (Eq. I. 12)$$

$$V_{oc,non-rad} = V_{oc,rad} - V_{oc} = -\frac{-k_B T \ln(EQE_{EL})}{q} \quad (Eq. I. 13)$$

I.3.5 Ingénierie des interfaces

L'alignement des bandes d'énergie entre la pérovskite et les couches de transport de charges est l'un des sujets les plus débattus pour la technologie des cellules solaires à base de pérovskites. Étant donné qu'une cellule pérovskite est un empilement de couches, le point de contact entre deux couches adjacentes peut affecter grandement les performances. Dans une cellule pérovskite, il y a quatre interfaces, mais de manière générale, les interfaces entre les électrodes et les couches de transport de charges (cathode/HTL et ETL/anode) sont souvent

considérées comme des contacts ohmiques et n'interviennent pas trop dans les pertes affectant les performances de la cellule. Cependant, les interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL affectent significativement les performances, puisqu'elles sont considérées comme les principales voies de recombinaisons non radiatives. Ces pertes ont un impact négatif sur le V_{oc} de la cellule [40]. La présence des défauts aux interfaces n'entraîne pas seulement la recombinaison des porteurs de charge, mais elle est aussi responsable de l'accumulation de charges qui provoque les effets d'hystérésis liés au courant de court-circuit et à la tension en circuit ouvert de la cellule. En effet, tout décalage ou inclinaison de l'alignement des bandes entre la pérovskite et les couches de transport diminue le V_{oc} et augmente les effets d'hystérésis [108]. Pour mieux comprendre les effets de l'alignement des bandes d'énergies aux interfaces, les équations de décalages des bandes de valence (VBO) et de conduction (CBO) jouent un rôle important. Ces bandes sont directement liées aux affinités électroniques des couches de transport de charges, au gap de la pérovskite et de l'HTL selon les équations 1.14 et 1.15 ci-dessous et la figure I-7 illustre le décalage de bande entre les couches.

$$VBO = (\chi_{HTL} + E_{g(HTL)}) - (\chi_{(abs)} + E_{g(abs)}) \quad (Eq. I. 14)$$

$$CBO = \chi_{(abs)} - \chi_{(ETL)} \quad (Eq. I. 15)$$

où, χ_{HTL} , $E_{g(HTL)}$, $E_{g(abs)}$, $\chi_{(abs)}$, χ_{ETL} sont respectivement l'affinité électronique du HTL, le gap de l'HTL, l'affinité électronique de l'absorbeur, l'énergie de la bande interdite de la couche active, et l'affinité électronique de l'ETL. Pour transporter efficacement les paires photo-crées aux électrodes, il y a toute une ingénierie dans le choix des matériaux, puisque ces grandeurs ne peuvent excéder une certaine énergie.

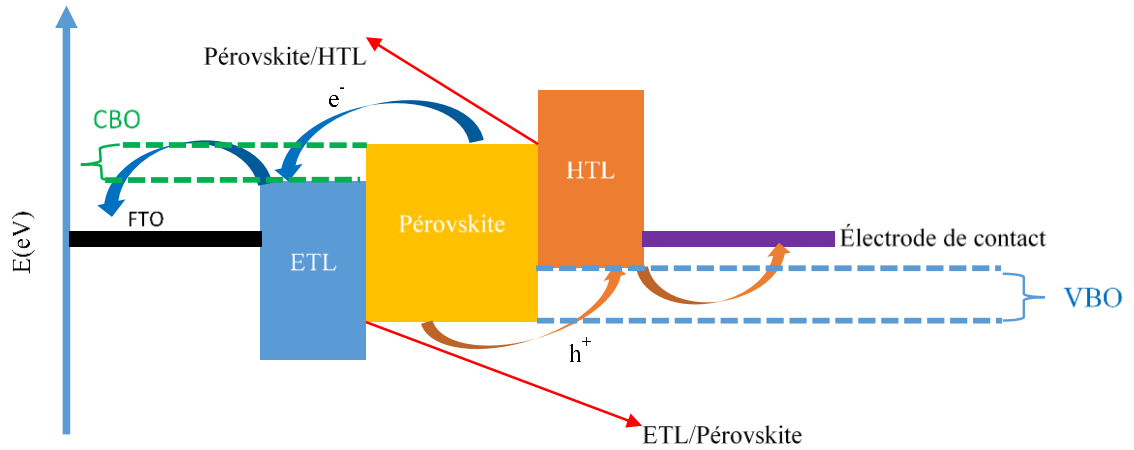


Figure I-7: Décalage de bandes entre les couches et mécanismes d'extraction et de transport de charges

Lorsque $VBO > 0$, la BV de l'HTM est légèrement supérieure à celle de l'absorbeur. Ce décalage crée une barrière (spike) qui peut être, en fonction de sa valeur (comprise entre 0 à 0,2 eV) bénéfique, puisqu'elle contribue efficacement à bloquer les électrons. Cependant lorsque $VBO > 0,2 \text{ eV}$, il empêche l'extraction efficace des trous et impacte les performances de la cellule. En revanche, lorsque $CBO < 0$, le taux de recombinaison à l'interface ETL/Pvk augmente et diminue ainsi le V_{oc} et le FF. Cependant, la formation de cette barrière (cliff) n'empêche pas les électrons d'arriver à l'anode où ils sont collectés comme courant électrique. Dans une étude portant sur les pertes dues aux recombinaisons interfaciales ETL/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

$x\text{Cl}_x$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{HTL}$, Minemoto et al ont montré que les valeurs optimales se trouvent dans les plages de 0 à 0,3 eV et de 0 à 0,2 eV pour les CBO et VBO respectivement [41]. L'ajout des intercouches à l'interface SnO_2/Pvk est également un moyen efficace pour diminuer les pertes par recombinaisons non radiatives, Min et al ont inséré une intercouche à base de chlore et ont trouvé que les propriétés d'extraction, de transport de charges et la résistance de contact ont été largement améliorées. Cette amélioration a été attribuée à une diminution des défauts interfaciaux. Cette structure pérovskite a été non seulement performante en termes de rendement (25,8%), mais aussi, les tests de vieillissement ont révélé que la cellule est capable de conserver 90 % de son efficacité initiale après 500 heures d'exposition continue au rayonnement solaire [42].

I.3.6 Ingénierie des électrodes

Bien qu'elles reçoivent moins d'attention que les autres éléments constitutifs de la cellule pérovskite, les électrodes jouent un rôle fondamental. Étant donné que les électrons et les trous sont collectés sous forme de courant électrique aux électrodes, ils peuvent affecter non seulement l'efficacité de conversion, mais aussi la stabilité de la cellule. Dans les structures solaires à base de pérovskites, ils sont généralement constitués d'oxyde conducteur transparent pour l'anode et d'un métal (noble ou de transition) ou de carbone pour la cathode. Dans le cas de l'anode, les plus utilisés sont les oxydes d'étain dopé au fluor ou à l'indium (FTO et ITO). Comparativement à l'anode, on a plus de choix pour la cathode, avec des métaux comme (Au, Cu, Ag, Ni, Pt et Cr), qui présentent généralement une bonne conductivité électrique et un bon effet miroir [43]. Plusieurs critères sont à considérer pour le choix d'une électrode. Parmi lesquels, la stabilité chimique du métal, sa fonction de travail et son coût. En effet, malgré la bonne conductivité électrique des métaux Au, Ag et Cu à faible température (20°C), ils peuvent être à l'origine de la dégradation de la cellule. Dans le cas de l'argent, la migration de l'iode de la pérovskite vers cette électrode peut entraîner la formation de l'iodure d'argent (AgI), produit non désiré qui accélère la dégradation [44]. Concernant l'or, sa tendance à migrer à travers le spiro-OMeTAD et même vers les films de pérovskite à température élevée (70°C) peut réduire considérablement les performances des cellules [45]. Nous y reviendrons au chapitre 3 lorsqu'on optimisera nos structures pérovskite.

I.4 Les transporteurs d'électrons et de trous

I.4.1 Les transporteurs de trous

Lorsque la photoexcitation de la pérovskite a lieu, les trous doivent être rapidement transférés vers la bande de valence de l'HTL. Pour ce faire, l'HTL doit avoir un alignement approprié des bandes d'énergie avec la pérovskite. Donc, le choix des matériaux transporteurs de trous est crucial, puisque l'efficacité de la cellule dépend fortement de leurs capacités à extraire et transférer rapidement les trous vers l'électrode. Différents matériaux, inorganiques NiO_x , Cu_xO , CuSCN et organiques tels que 2,2',7,7'-tetrakis-(N, N-di-p-méthoxyphénylamine) -9,9'-spirobifluorène (spiro-OMeTAD), la polytriarylamine (PTAA), le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) -poly (styrène sulfonate) (PEDOT: PSS) et le poly(3-hexylthiophène-2,5-diyle) (P3HT), peuvent être utilisés. Avec une bande interdite optique d'environ 2,7 eV, et des niveaux d'énergies respectives d'environ -5,2 et -2,5 eV des orbitales moléculaires la plus

et la moins occupée (HOMO, LUMO), ce qui garantit un alignement énergétique favorable avec la bande de valence (VB) de nombreuses pérovskites hybrides halogénées. Le spiro-OMeTAD est l'HTL le plus investigué et qui donne le meilleur rendement, notamment dans les structure régulière n-i-p [46]. En effet, en 2012, le remplaçant de l'électrolyte liquide des cellules solaires à colorant (DSSCs), par le spiro-OMeTAD a augmenté considérablement le rendement, passant de 3,8 % à 9,7 % [47]. Depuis, le spiro-OMeTAD est considéré comme l'HTL déterminant de la progression fulgurante du rendement des PSCs. Cependant, le spiro-OMeTAD a une structure intrinsèquement (non plane), dictée par son noyau spirobifluorène orienté orthogonalement et son groupement triphénylamine qui empêche la formation d'une liaison π - π robuste. Ainsi ses propriétés électriques, notamment la mobilité des trous ($\approx 10^{-5}$ cm²V⁻¹s⁻¹) et sa conductivité électrique (10⁻⁸ S/cm) sont faibles [20]. Pour améliorer ses caractéristiques électriques intrinsèquement limitées, l'utilisation du spiro-OMeTAD s'accompagne généralement d'un système de dopage bien établi, composé de dopants de type p, notamment la 4-tert-butylpyridine (tBP) et le lithium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (LiTFSI). Snaith et al. ont montré que le dopage du spiro-OMeTAD par Li-TFSI permettait d'augmenter la mobilité des trous d'un facteur dix et d'améliorer la conductivité d'un facteur 100 [48]. Les complexes au cobalt, notamment le FK209, permettent encore d'améliorer ses propriétés. En ajoutant le FK209 au spiro-OMeTAD dopé par LiTFSI et tBP, on améliore encore sa conductivité. Cependant, la nature hygroscopique et volatile de ces dopants induit non seulement des changements morphologiques, mais aussi une accumulation d'ions à l'interface HTL/Pvk et une corrosion de la pérovskite [49]. L'exploration de dopants alternatifs au LiTFSI, notamment des complexes métalliques de type M(TFSI)_n (où M = Zn²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Sc³⁺, et n est la valence du métal) capables d'oxyder efficacement le spiro-OMeTAD sans exposition à l'oxygène, a également été performante [47]. Cependant, malgré ces rendements records, des défis persistent quant à la stabilité opérationnelle à long terme dans des conditions réelles. La dégradation induite par l'humidité, la migration ionique, la chaleur et la lumière demeure un obstacle majeur à la stabilité de la cellule. En effet, de nombreuses études numériques réalisées à l'aide du logiciel SCAPS-1D proposent que l'insertion d'intercouches à l'interface HTL/Pvk, notamment des nanostructures de carbone pourraient non seulement améliorer le rendement, mais aussi la stabilité de la cellule. En utilisant SCAPS-1D, Noman et al ont inséré une fine couche de BiI₃ à l'interface Spiro-OMeTAD/MAPbI₃, et ont trouvé que l'extraction des trous a été significativement améliorée, grâce la passivation efficace des défauts à l'interface[50]. De manière similaire, en utilisant SCAPS-1D, Dahal et al ont signalé que la combinaison d'un HTL composé de spiro-OMeTAD et de CZTS, a permis d'améliorer simultanément le rendement et la stabilité des cellules à base de CH₃NH₃PbI₃, notamment via une meilleure séparation des charges et une réduction des recombinaisons interfaciales [51], [52].

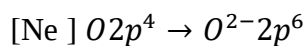
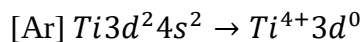
I.4.2 Matériaux constitutifs de la couche de transport d'électrons

L'optimisation d'une structure pérovskite passe par l'amélioration d'une de ses composantes, ETL, HTL, électrode ou encore la pérovskite elle-même. Dans les structures n-i-p, le rôle de l'ETL est crucial pour les performances de la cellule. En effet, la pérovskite étant prise en sandwich, entre l'ETL et l'HTL, pour extraire efficacement les électrons photogénérés, l'ETL doit satisfaire plusieurs critères. Et parmi eux, une mobilité électrique élevée des électrons, une forte transmittance dans l'UV-Visible, un alignement de bande d'énergie approprié avec la

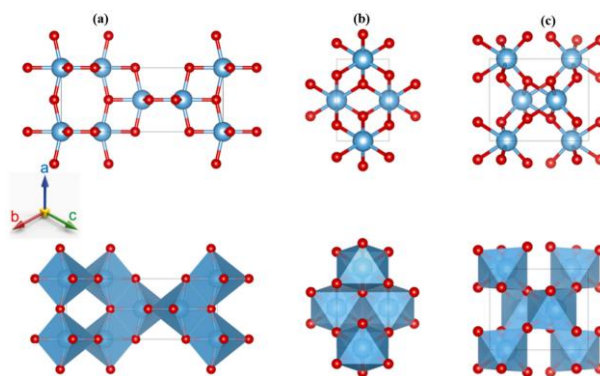
pérovskite, une bonne morphologie et il doit être également capable de favoriser le transport des électrons en bloquant efficacement les trous, afin de minimiser les pertes par recombinaison non radiative à l'interface ETL/Pvk. Pour les structures régulières n-i-p, les matériaux suivants ont été étudiés : TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_x , Nb_2O_5 , In_2O_3 , CeO_x , SrTiO_3 , BaSnO_3 , MoS_2 , ZnS , les bicouches $\text{InO}_2/\text{SnO}_2$, TiO_2/WO_3 , SnO_2/ZnO , TiO_2/ZnO , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, TiO_2 dopé au SnO_2 et les matériaux organiques pour ne citer que les plus connus [53], [54], [55]. Parmi ces matériaux, le TiO_2 et le SnO_2 se distinguent dans les structures pérovskites n-i-p, car ils sont les plus performants à ce jour. En effet, ces deux matériaux ont un alignement de bande compatible avec de nombreuses pérovskites hybrides halogénées. Les matériaux organiques, particulièrement les fullerènes et leurs dérivés, tels que C_{60} , C_{70} , le Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) et les non-fullerènes tels que les diimides de naphthalène (NDI), les diimides de pérylène (PDI) et les polymères conjugués de type N ont été également utilisés comme transporteurs d'électrons [56]. Cependant, malgré les résultats prometteurs, en raison de leurs coûts élevés, de la recombinaison non radiative à l'interface Pvk/ETL, de leurs grandes instabilités environnementales et de leur ségrégation dans la pérovskite pendant le recuit, les cellules basées sur ces matériaux sont incapables de concurrencer celles à base d'ETLs inorganiques comme le TiO_2 et le SnO_2 [57].

I.4.3 Le dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane (TiO_2) est l'un des oxydes métalliques semi-conducteurs les plus étudiés. Il existe sous trois polymorphes, l'anatase, le rutile et la brookite. De ces trois polymorphe, la phase rutile, de structure cristalline tétragonale est celle la plus stable. L'anatase et la brookite sont des phases métastables. Dans chacune de ces phases, l'ion de titane (Ti^{4+}) est entouré d'un octaèdre d'oxygène. Selon la technique de dépôt, les propriétés physiques et chimiques peuvent varier considérablement. Ce solide à caractère ionique est composé des ions Ti^{4+} et O^{2-} .



Les niveaux d'énergie 2p, entièrement peuplé des ions oxygène, conduit à la formation de la bande de valence, tandis que le chevauchement des orbitales 3d des ions titane conduit à la formation de la bande de conduction. En effet, l'absorption intrinsèque de la lumière par ce matériau correspond donc à la transition $2p(\text{O}) \rightarrow 3d(\text{Ti})$ [58]. Dans une matrice de TiO_2 de phase anatase, la disposition des ions d'oxygène est légèrement différente de celle du rutile (voir figure I-8), ce qui lui confère de meilleures propriétés optiques. Cependant, en raison de sa stabilité thermodynamique à haute température, plus de recherche se porte la phase rutile. Mais, en raison de la large bande interdite de la phase anatase (3,2 eV), qui lui confère une transmittance bien supérieure à celle du rutile (3 eV), les études portant sur des applications photovoltaïques préconisent largement du TiO_2 de phase anatase. Nous présentons dans le tableau ci-dessous, quelques paramètres de ce matériau. Toutefois, il faut noter qu'ils sont susceptibles de fluctuer en fonction de la méthode de dépôt et de la température, particulièrement les paramètres de maille.

Figure I-8: Les trois polymorphes de TiO_2 : (a) anatase , (b) rutile , (c) brookite [53].Tableau I-2: quelques propriétés des différentes phases de TiO_2

TiO_2	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Groupe d'espace	$D_{4h}^{19}(\frac{I_4}{amd}, \frac{I_4}{amd})$	$P\frac{4_2}{m}nm$	$Pbca$
Stabilité	Métastable	Stable	Métastable
Paramètre de maille (Å)	$a = 3,784$ $c = 9,514$	$a = 4,5930$ $c = 2,9590$	$a = 5,4558, b$ $= 9,1819, c = 5.1429$
Energie bande interdite (eV)	3,2-3,8	3-3,3	3, 1-3,4
Nature de la bande interdite	Indirecte	Directe	Indirecte
surface plane	101	011	210
Indice de réfraction dans l'UV-vis	2,49-2,57	2,6-2,90	1,9-2,2

Dans la suite de ce manuscrit de thèse, l'accent sera mis uniquement sur les phases anatase et rutile, puisque ce sont les seules présentant un intérêt pour le PV.

I.4.4 Le TiO_2 dans les cellules pérovskites

Utilisé dans les cellules solaires à colorants depuis 1991, le TiO_2 a été utilisé pour la première fois dans une structure pérovskite en 2009 par Miyakasa et al [59]. Dès sa première utilisation, de nombreuses propriétés adaptées au PV ont été mises en évidence, notamment sa forte transmittance dans la gamme de la lumière visible et surtout un bon alignement des bandes d'énergie avec la pérovskite. Cependant, sa mobilité électrique relativement faible entraîne une extraction insuffisante des électrons à l'interface ETL/Pvk [60]. En plus, sa forte densité d'états due aux lacunes d'oxygène sous le minimum de la bande de conduction et son activité photocatalytique relativement élevée vis-à-vis des matériaux pérovskites [61] sont des facteurs qui peuvent impacter négativement l'efficacité et la stabilité de la structure pérovskite. Pour améliorer ses propriétés de transport, de nombreuses études ont montré et mis en évidence, la modification du cation Ti^{4+} ou de l'anion O^{2-} par de nombreux métaux. Il a été démontré que dans une structure pérovskite, le dopage du TiO_2 par le Li permet d'améliorer les propriétés de transport et d'extraction, en raison d'une diminution de la densité des défauts et une réduction considérable des pertes par hystérésis. Ces améliorations ont permis d'augmenter de 2 % l'efficacité de la cellule fabriquée[62]. Concernant le dopage du TiO_2 par le Nb, Kim et al. ont

montré que pour une incorporation de 0,5 % de Nb, l'efficacité de la structure pérovskite résultante a été améliorée de 5,4 %, passant ainsi de 8,8 % à 13,4 %. Cette amélioration a été attribuée notamment à un transport plus rapide et une durée de vie plus longue des électrons [63]. Ces dopants ont été en grande partie incorporés en utilisant des méthodes de dépôts par voies chimiques qui nécessitent un recuit thermique supérieur 400 °C pour cristalliser le TiO_2 . De nombreuses investigations ont été également menées par ablation laser (PLD) et pulvérisation magnétron pour différentes applications. Cependant, pour des applications visant le PV, le TiO_2 pur et dopé ont été très peu investigués par ces méthodes.

I.4.5 Propriétés des films minces TiO_x déposés par ablation laser (PLD)

Les propriétés électriques, optiques et morphologiques des films minces de TiO_x déposés par PLD peuvent être influencées par différents facteurs. Parmi eux, certains sont liés au laser, tels que la fluence du laser ou sa densité d'énergie, le nombre d'impulsions et d'autres facteurs concernent le type de substrat sur lequel le film est déposé [64]. L'environnement du dépôt comme la température ainsi que la pression du vide peuvent également avoir des impacts. L'énergie du laser a également un impact significatif sur la qualité des films mince de TiO_x préparés par PLD; Hattab et al. ont mené des études sur l'importance de la fluence du laser en déposant sur verre, des films minces de TiO_2 avec la deuxième harmonique d'un laser Nd: YAG (532 nm). Dans la plage de fluence (1,2-2) J/cm^2 , la meilleure cristallinité et transmittance ont été obtenues à environ 1,6 J/cm^2 et en dehors de cette plage, tous les films présentent une structure tétragonale polycristalline et une faible transparence [65]. L'effet des conditions de dépôt, notamment la température du substrat sur les propriétés de TiO_2 a été également investigué par Kumi-Barimah et al en utilisant un laser femtoseconde [66]. Ils ont trouvé qu'à 400°C, les films présentent des propriétés structurales, optiques et électriques adaptées aux applications photovoltaïques. Les films minces de TiO_x ($1 < x < 2$) non dopés et dopés au Nb préparés par ablation laser sont très déficients en oxygène. Par exemple, lorsque x prend la valeur 1,5 ($\text{TiO}_{1,5}$), les films non dopés présentent une conductivité de type p, tandis que ceux dopés au Nb ont un comportement de type N. Ainsi, il est possible de former une jonction p-n $\text{TiO}_{1,5}/\text{Nb}$: $\text{TiO}_{1,5}$ présentant comportement redresseur et ayant une bonne transparence dans le spectre de la lumière visible [67]. D'un autre côté, les films minces de TiO_2 dopés au Nd et préparés par PLD à 700°C présentent une conversion photonique efficace même dans l'infrarouge, avec une émission Nd^{3+} , plus intense dans le rutile que dans l'anatase. Il a été précisé qu'à 1at.% de Nd^{3+} , la matrice de phase rutile d'orientation préférée (200) apparaît plus adaptée pour une émission à forte longueur d'onde, présentant ainsi des intérêts prononcés pour des applications de conversion photonique par down-shifting [68]. Par ailleurs, le rôle des lacunes d'oxygène sur les propriétés électriques et optiques des films minces de TiO_x déposés par PLD a été aussi mis en évidence à travers le co-dopage au Nd et Nb. Sous forte pression d'oxygène, les films de TiO_x co-dopés Nd/Nb sont isolants et fortement transparents (environ 80 %) dans le domaine du visible, tandis qu'à basse pression d'oxygène (10^{-6} mbar) les films sont conducteurs et fortement absorbants. Au chapitre 4, nous reviendrons sur la potentielle application de ces films déposés par PLD aux cellules solaires pérovskites.

I.4.6 Propriétés des films minces TiO_x déposés par pulvérisation magnétron

Parmi les techniques de dépôt des couches minces, la pulvérisation magnétron réactive est l'une des rares qui est capable de produire à basse température des films minces cristallins de TiO_2 , ayant non seulement une bonne adhérence, mais aussi de bonnes propriétés électriques et optiques. Les films minces de TiO_2 déposés à température ambiante présentent une transparence allant jusqu'à 79 %, avec une conductivité de $19,65 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, démontrant ainsi leur potentiel en tant que couche de transport d'électrons pour les cellules solaires pérovskites flexibles [69]. Pour améliorer les propriétés électriques et optiques du TiO_2 , Sawa et al. ont étudié le dopage du TiO_2 par l'argent et ont trouvé un bon compromis entre conductivité électrique ($1,304 \Omega/\text{cm}$) et une transmittance supérieure à 62 % pour des concentrations de Ag de 0,2 % et 0,28 % et une température du substrat de 400 °C [70]. Cependant, en dépit des bonnes propriétés de ces couches, la qualité de l'interface entre le TiO_2 dopé à l'argent et la pérovskite peut constituer un blocage, car l'argent que contient l'ETL peut réagir avec l'iode de la pérovskite pour former de l'AgI à l'interface et accélérer la dégradation de la cellule. De nombreuses études, notamment celles de Rosales et al., Guillén et al et Mulus et al. ont montré que les films minces de TiO_x dopés et non dopés déposés par pulvérisation magnétron ou par pulvérisation cathodique ont des propriétés adaptées pour extraire et transporter efficacement les électrons générés par la pérovskite [71],[72] [73]. Toutefois, l'orientation cristallographique préférée de ces films joue un rôle important sur les performances de la cellule pérovskite qui en résulte. Aibin et al. ont préparé par pulvérisation cathodique DC du TiO_2 d'orientation (101) (orientation cristalline préférentielle) qui atteint 17,25 % de rendement lorsqu'il intègre une structure pérovskite. Ce rendement faisant partie des records, pour les PSCs préparées à base d'ETL déposé par la pulvérisation magnétron a été attribué respectivement aux propriétés optiques, à une excellente mouillabilité pour la solution précurseur à une extraction efficace des électrons et à une bonne conductivité électrique de l'ETL [74].

I.4.7 Propriétés des films minces d'oxyde d'étain (SnO_2)

En 2015, la recherche d'ETL plus efficace que le TiO_2 à basse température a conduit à l'introduction du dioxyde d'étain (SnO_2) dans la technologie des cellules à base de pérovskite [75]. Le SnO_2 est un semi-conducteur de type N à gap directe qui présente plusieurs phases telles que la phase rutile de groupe d'espace D_{4h}^{14} , l'orthorhombique de type ZrO_2 de phase I (Pbca), l'orthorhombique de phase II (Pnam), et la phase de type fluorite ($\text{Fm}3m$) [76]. Parmi ces différentes phases, celle utilisée dans les (PSCs) est la structure rutile tétragonale de paramètres de mailles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 0,473 \text{ nm}$ et $c = 0,318 \text{ nm}$, qui possède à température ambiante la meilleure stabilité chimique et thermique. La maille élémentaire d'une matrice SnO_2 est composée de deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 7,1 \text{ nm}$) et de quatre atomes d'oxygènes ($R_{\text{O}^{2-}} = 14 \text{ nm}$) placés respectivement au sommet d'un triangle équilatéral et d'un octaèdre régulier (voir figure I-9). Cependant, au lieu du SnO_2 qui est moins conducteur, la formule chimique du composé est plutôt SnO_x , avec $0,8 < x < 2$.

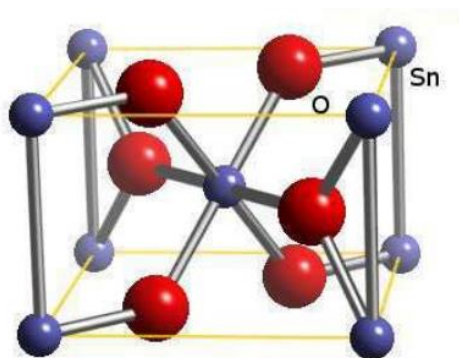


Figure I-9: Maille élémentaire d'oxyde d'étain de structure rutile

Les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain dépendent fortement des techniques de préparation utilisées.

Selon les méthodes de dépôt ou des conditions de synthèse, la largeur de la bande interdite de ce matériau varie de 3,4 à plus de 4,0 eV. Dans certains cas, l'énergie de la bande interdite peut atteindre jusqu'à 4,4 eV (SnO_2 amorphe). Le SnO_2 possède une bande de conduction (CB) d'environ 4,5 eV, plus basse que celle des matériaux pérovskites comme MAPbI_3 , FAPbI_3 , MAPbBr_3 et CsSnI_3 , dont les bandes de conduction se situent entre 3,4 et 3,9 eV. Ce qui en fait un matériau prometteur et très efficace dans l'amélioration des performances des PSCs. Ce matériau possède quelques propriétés similaires au TiO_2 . Cependant, en comparaison au TiO_2 , sa mobilité électrique est environ 100 fois plus grande. Toutefois, les couches minces SnO_x contiennent des défauts tels que les lacunes d'oxygène et d'étain de type Sn_i et V_o . C'est ce qui explique d'ailleurs la non-stœchiométrie de ce matériau en l'absence de tout traitement spécifique [85]. Généralement, ces défauts génèrent des niveaux donneurs peu profonds, à l'origine de la conduction de type N dans le SnO_x non dopé. Différents dopants ont été étudiés pour améliorer les propriétés de SnO_2 : Li, Mg, Y, Nb, Sb, In, Mo. Ils ont été utilisés soit pour améliorer les propriétés optiques, électriques ou cristallographiques. Ces dopants, incorporés souvent par des procédés chimiques, ont permis d'améliorer simultanément la transmittance et la conductivité [86] [87]. Ces dopages peuvent être réalisés soit par une substitution de l'étain, soit par une substitution de l'oxygène dans la matrice, ce qui, dans les deux cas, libère un électron de la bande de valence pour passer à la bande de conduction.

I.4.7.1 Méthodes de dépôts, Influence du recuit sur le SnO_2 et sa stabilité

Plus de dix méthodes différentes ont été explorées pour la préparation des ETLs à base de SnO_x . Parmi ces techniques de préparation, les méthodes les plus couramment utilisées sont la technique sol-gel combinée à un procédé de spin-coating et la technique ALD [80]. Cependant, en plus des problèmes de la reproductibilité, ces deux techniques restent limitées à la recherche en laboratoire, et leur mise à l'échelle industrielle reste difficile. En général, les matériaux traités à des températures plus élevées présentent une mobilité des porteurs de charge plus importante en raison d'une meilleure cristallinité, ce qui permet d'obtenir des cellules de hautes performances. Cependant, s'agissant d'ETLs de SnO_2 traités à haute température, ils subissent une dégradation significative, qui engendre des mauvaises propriétés électriques et un alignement des niveaux d'énergies non appropriés avec la pérovskite. La stabilité des cellules

solaires à pérovskite (PSCs) est fortement liée aux interfaces entre les couches de contacts et aux conditions environnementales. En ce qui concerne l'interface SnO_2/Pvk , la large bande interdite de SnO_2 permet de fabriquer des cellules de meilleur rendement et également plus stables que le TiO_2 . De plus, sa faible hygroscopicité et sa résistance à l'acidité contribuent également à la durabilité des PSCs [81]. Liu et al, ainsi que plusieurs autres études ont montré que les PSCs à base de SnO_2 présentent une meilleure stabilité en conditions réelles. De nombreuses études ont été consacrées au SnO_2 déposé par pulvérisation magnétron. Selon Zakaria et al le SnO_2 déposé à 200 °C en tant que couche de transport d'électrons (ETL), présente non seulement de bonnes propriétés structurales, chimiques et électroniques, mais, intégré dans une structure à base de pérovskite, il permet à une cellule solaire d'atteindre un rendement de 17,10 % tout en conservant ses performances pendant plus de 200 heures dans des conditions environnementales réelles. Il a par ailleurs été rapporté que la résistivité de cette couche SnO_2 déposée à 200 °C pouvait diminuer de plus de 30 % après un recuit thermique à 250 °C à l'air. [82]. Ce dernier résultat diverge de l'idée d'une augmentation de la résistivité avec la température du substrat des couches minces SnO_2 déposées par pulvérisation magnétron. Zakaria et al. ainsi que Qiu et al. ont démontré que les cellules solaires à pérovskite fabriquées avec le SnO_2 déposé par pulvérisation magnétron en tant qu'ETL ont atteint un rendement de conversion d'environ 20 % et ont maintenu une stabilité d'environ 625 heures sous une température de 80 °C, ce qui a été attribué à l'amélioration de la conductivité électrique et de la stabilité du SnO_2 [83]. Tout récemment, Karima et al. ont dopé par pulvérisation des couches de SnO_x à 1,3 at.% de Yb. Déposées à 100 °C, ces couches présentent une transmittance voisine de 80 % dans le domaine du visible et une résistivité de $6 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ [84]. Bien que la stabilité et le rendement des cellules fabriquées à base d'ETL déposées par pulvérisation magnétron méritent d'être améliorés, car ils restent inférieurs à ceux obtenus avec du SnO_2 déposé par des méthodes chimiques, les résultats obtenus restent prometteurs. De plus, bien que les propriétés optiques et électriques nécessitent encore des améliorations, ces résultats confirment que la pulvérisation magnétron en tant que méthode de dépôt adaptée au développement à grande échelle, produit des films qui présentent de bonnes propriétés pour les ETL.

I.4.8 Bicouches $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ et leur dopage

Le TiO_2 et le SnO_2 sont ceux qui donnent les meilleures performances en tant qu'ETLs. Nous venons de voir que chacun de ces matériaux présente des avantages mais aussi des limites. De nombreuses études, notamment celles de Shu et al (2022) [85] et Park et al (2022) [86], ont montré que la formation d'ETL de bicouche $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ permet d'améliorer les performances des cellules solaires à base de PSCs. Cependant, l'interface supplémentaire entre le $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ peut engendrer d'autres inconvénients qui affectent notamment, le transport des électrons. Par rapport à l'oxyde d'étain, la haute énergie des minima de la bande de conduction du TiO_2 peut induire une barrière d'énergie qui interrompt le transport des électrons et donc conduit à une accumulation de charge à l'interface qui diminue les performances de la cellule. Dans l'idée de tirer parti de l'effet synergique de ces deux matériaux, Guo et al.(2018) [87]et, plus récemment, Koech et al. [88], ont investigué le sujet, cette fois en utilisant des concentrations de SnO_2 pour doper le TiO_2 , plutôt que d'insérer une couche intermédiaire de SnO_2 à l'interface Pvk/TiO_2 . Travaillant avec le MAPbI_3 comme couche active, l'équipe de Guo et al. ont obtenu les

performances optimales (rendement 16,8 %) de leur cellule solaire pour un ETL de TiO_2 contenant une concentration de 0,8 mg/mL de SnO_2 . Les améliorations étaient attribuées à une meilleure conductivité électrique, ainsi qu'un meilleur alignement des bandes d'énergies à l'interface ETL/Pvk. Contrairement à Guo et al. Koech et al. ont utilisé pour leur cellule une couche active riche en formamidinium (FAPbI_3). Ils ont obtenu les meilleures propriétés optiques et électriques pour un ETL contenant une concentration molaire de 0,2 SnO_2 , ce qui a permis de diminuer considérablement la résistance série de la cellule. Les améliorations ont été attribuées à des meilleures propriétés microstructurales et optoélectroniques, notamment, une meilleure extraction des charges et un transport plus efficace des électrons. Le tableau ci-dessous résume quelques avantages et inconvénients des oxydes de titanes et d'étain en tant qu'ETL des structures pérovskites et la figure I-10 illustre les niveaux d'énergies comparatives de ces matériaux et certains oxydes inorganiques qui sont les plus utilisés pour transporter les électrons.

Tableau I-3: quelques avantages et inconvénients des oxydes de titanes et d'étain

Critère	TiO_2 (ETL)	SnO_2 (ETL)
Énergie et alignement de bande	Bande interdite $\sim 3,2$ eV (anatase). Parfois désalignement des bandes d'énergies avec la pérovskite	Bande interdite $\sim 3,6$ eV. Meilleur alignement des bandes d'énergies avec les pérovskites $\rightarrow$ extraction plus efficace des électrons
Mobilité électronique	Faible mobilité intrinsèque $\rightarrow$ transport d'électrons limité, risque de recombinaison à l'interface ETL/Pvk	Mobilité beaucoup plus élevée $\rightarrow$ transport rapide des électrons, réduction des recombinaisons à l'interface ETL/Pvk (sous certaines conditions).
Température de traitement	Besoin généralement de recuits $> 400^\circ\text{C}$ pour cristalliser les films (pas trop compatible avec substrats flexibles) et production à grande échelle	Peut être déposé et traité à basse température (environ 100°C), compatible avec substrats flexibles.
Stabilité / vieillissement	Peut accélérer la dégradation des pérovskites sous illumination UV $\rightarrow$ instabilité à long terme.	Plus inerte sous UV $\rightarrow$ meilleure stabilité opérationnelle des cellules.
Propriétés des interfaces	Interfaces parfois rugueuses, favorisant la recombinaison.	Interfaces plus lisses et uniformes $\rightarrow$ moins de défauts à l'interface.
Avantages principaux	Maturité technologique, procédé maîtrisé (Utilisation dans les DSSC).	Forte mobilité électrique, dépôt à basse température, stabilité, plus compatible avec les pérovskites hybrides halogénées.
Limites	Besoin de budget thermique élevé, faible mobilité électrique, dégradation sous UV. Présence des lacunes d'oxygène à forte densité	Contrôle de dopage, réduction de performance. Propriétés électriques inhomogènes à l'état pure, pertes élevées de la tension en circuit ouvert

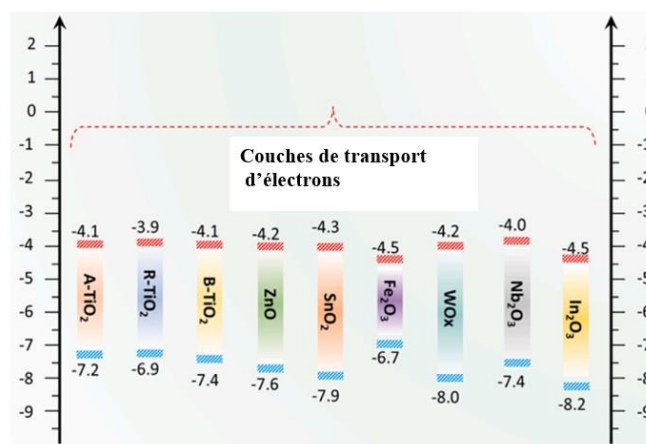


Figure I-10: Diagramme des niveaux d'énergie comparatives des principaux matériaux de transport d'électrons à base d'oxydes métalliques.

Bien que de nombreuses études aient été menées sur les matériaux TiO_2 , SnO_2 , le rôle précis du TiO_2 dopé au Sn et du SnO_2 dopé au Ti n'est pas encore totalement élucidé pour des méthodes de dépôt chimiques et, encore moins pour les méthodes de dépôt physiques. En effet, les travaux exploitant l'ablation laser et la pulvérisation magnétron sont quasi inexistantes, en particulier pour des applications en pérovskites. Ce qui ouvre une opportunité scientifique que nous développerons au chapitre 4 de ce manuscrit de thèse en exploitant de manière systématique les corrélations entre les méthodes de dépôt reproductible, structure cristalline, propriétés optiques et électriques des ETLs déposés par pulvérisation magnétron et ablation laser. Très peu de publications ont étudié le dopage TiO_2 par SnO_2 et l'inverse, le dopage du SnO_2 par TiO_2 est pratiquement absent de la littérature destinée à des applications pérovskites. Pour les publications retrouvées sur le dopage du TiO_2 par SnO_2 , les dépôts ont été effectués par des méthodes qui sont non seulement difficiles à reproduire, mais qui ne s'adaptent pas à une production à grande échelle. De plus les films minces sont parfois déposés puis sont soumis à un recuit de 400 °C.

I.5 Ingénierie des additifs et du carbone

I.5.1 Rôles généraux et principes de l'ingénierie des additifs

Pour améliorer les propriétés optoélectroniques, contrôler la cristallisation, passiver les défauts ou limiter la migration ionique, l'ingénierie des additifs est l'une des techniques les plus efficaces. Dans ce domaine, on observe une tendance croissante à utiliser des additifs de type acide de Lewis et les sels des métaux alcalins. Selon que l'additif à incorporer soit un cation des métaux alcalins ou une molécule qui contient un groupement amine, carboxyle ou thiol, différents effets peuvent se produire. Néanmoins, toutes ces stratégies conduisent à l'élaboration non seulement de films de meilleure qualité, mais aussi de cellules de meilleures performances.

I.5.2 Additifs de type acide de Lewis et sels alcalins

Un acide de Lewis contient des ions spécifiques capables d'agir comme accepteurs d'électrons. Son incorporation dans la pérovskite permet de passiver non seulement les défauts chargés négativement (I^-), mais aussi les défauts d'anti-sites Pb-I (défauts ponctuels) [89]. Les additifs de types acides de Lewis les plus utilisés sont principalement constitués de cations, de molécules aromatiques contenant du fluor, ainsi que du fullerène et de ses dérivés [90]. Par exemple, l'incorporation de cations (K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) s'est révélée efficace, car, elle conduit à des améliorations significatives de la qualité des films de pérovskite, en améliorant notamment les défauts dans les couches et les joints de grains. Par ailleurs, l'incorporation du Rb^+ s'est avérée efficace pour réduire la recombinaison non radiative et passiver les surfaces chimiques afin de supprimer les pertes par hystérésis des cellules solaires pérovskites. A titre d'exemple, Turren et al ont rapporté que l'incorporation de 1 % de RbI dans le δ -FAPbI₃ supprime sa phase jaune et permet de fabriquer des cellules de rendement supérieur à 20 %, avec des pertes par hystérésis quasiment nulles. Il existe également des additifs de Lewis de types acides aromatique fluoré. En raison de la présence de fluor, ces additifs ont une forte électronégativité, ils peuvent donc interagir efficacement avec les composés organiques pour passiver les défauts par un effet de liaison non covalente. Ding et al ont rapporté que l'effet synergique des additifs de chlorure de méthylammonium (MACl) et de l'acide de Lewis, chlorure de 1,3-bis(cyanométhyl)imidazolium ([Bcmim]Cl) améliore efficacement la stabilité des pérovskites riche en formamidinium. Cette amélioration est due à l'interaction entre le [Bcmim] Cl et MACl qui inhibe la réaction de condensation entre MACl et FAI, supprimant les défauts pour donner lieu à des films de pérovskite homogènes, stables et de bonne cristallinité.

I.5.3 Rôle du carbone dans l'essor des pérovskites : de la stabilité à la durabilité

Pour obtenir des cellules de grande performance, le développement d'un HTL stable avec des bons alignements des bandes d'énergie aux interfaces HTL/électrode et HTL/Pvk est indispensable. En ce sens, différentes ressources naturelles ont été utilisées soit comme électrode, additifs ou inter-couches pour améliorer les performances des cellules pérovskites. Compte tenu de leur faible coût, leurs propriétés hydrophobes, leur forte stabilité chimique, leurs propriétés optoélectriques, leur disponibilité et bien d'autres caractéristiques importantes, les matériaux à base de carbone tels que le fullerène, le noir de carbone, le graphite, les nanotubes de carbone, les carbones nano poreux, le graphène et d'autres types de carbone ont particulièrement suscité l'intérêt de la communauté scientifique [91]. Ces matériaux permettent non seulement de limiter la migration ionique (contribuant ainsi à la durabilité des dispositifs), mais aussi les électrodes en carbone offrent une alternative aux métaux précieux comme l'or, l'argent ou le platine. Bien que l'efficacité soit de seulement 12,9 % en cellule et 11,2 % en module, une des structures pérovskite la plus stable est dans une architecture avec du carbone. Il a été rapporté que cette structure conserve 100 % de ces performances après plus de 10000 h d'exposition aux conditions de test standard [92]. Il a été démontré que l'incorporation de nanotubes de carbone dans les HTL des matériaux polymères améliore la stabilité des couches en raison de la nature compacte et de la forte interaction avec les nanotubes de carbone [93]. Tian et al. ont rapporté une extraction optimale des trous à l'interface pérovskite/noir de carbone, qui a entraîné une amélioration de l'efficacité de plus de 2 % par rapport à la cellule de référence [94]. Le potentiel du graphène, des nanotubes de carbone et des points quantiques

de carbone, comme intercouche entre la pérovskite et l'HTL a également été rapporté dans la littérature et l'accent est mis sur l'importance de minimiser les défauts pour obtenir une bonne collecte des porteurs et une bonne passivation de défauts aux joints de grains de la pérovskite [95]. Cependant, malgré les résultats prometteurs rapportés pour diverses nanostructures de carbone, Fidel et al. ont montré que l'identification des types de carbone les plus appropriées, restait insuffisamment déterminés [95]. Ceci est principalement dû à la grande variabilité des matériaux carbonés, au manque d'études et à la difficulté de fabriquer de façon systématique le carbone en prenant en compte leurs propriétés électroniques et optiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons, dans un premier temps, présenté les généralités sur les cellules solaires à base de pérovskites (Pvk) qui présentent le plus de potentiel pour l'avenir du photovoltaïque. Nous avons vu qu'elles ont, en particulier, l'avantage de présenter de très bons rendements avec des coûts très bas comparativement aux cellules à base de silicium. Cependant, bien que très prometteuses, elles présentent de nombreuses faiblesses, notamment une durée de vie qui reste très faible. Nous avons analysé l'architecture de ces cellules, qui sont constituées d'une couche absorbante entourée de transporteurs d'électron et de trou. Cela nous a permis de voir que les transporteurs d'électrons (ETLs) sont généralement constitués des oxydes métalliques de titane et d'étain (TiO_2 , SnO_2) et font partie des divers facteurs qui impactent les performances de ces cellules. Chacun de ses matériaux présente des avantages, mais aussi des inconvénients. Nous avons vu également que ces matériaux sont souvent déposés par voie chimique et nécessitent parfois un recuit post-dépôt à une température supérieure à 400 °. En plus, les méthodes de dépôt qui sont les plus utilisées sont difficiles à reproduire, elles ne sont pas adaptées pour une production à grande échelle. Dans le cadre de l'ingénierie des additifs, de nombreuses molécules ont été étudiées, soit pour cristalliser la pérovskite, passiver les défauts ou encore ajuster les bandes d'énergie aux interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL. Cependant, malgré toutes ces avancées, la stabilité de la pérovskite reste insuffisante pour sa commercialisation. Ces considérations nous ont permis d'une part d'orienter cette étude vers des approches innovantes qui ont été très peu étudiées pour la fabrication de l'ETL. Et d'autre part, vers des additifs biosourcés et naturels pour le dopage de la pérovskite. Dans le prochain chapitre, nous présenterons la démarche méthodologique qui a été mise en place et les résultats de la thèse seront présentés respectivement dans les chapitres 3, 4 et 5.

Références bibliographiques

- [1] H. J. Snaith, “Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 21, pp. 3623–3630, Nov. 2013.
- [2] B. P. Singh, S. K. Goyal, and P. Kumar, “Solar PV cell materials and technologies: Analyzing the recent developments,” *Mater. Today Proc.*, vol. 43, pp. 2843–2849, 2021.
- [3] J. Pastuszak and P. Węgierek, “Photovoltaic cell generations and current research directions for their development,” *Materials*, vol. 15, no. 16, p. 5542, 2022.
- [4] M. H. Tonmoy, S. N. Shiddique, A. T. Abir, and J. Hossain, “Design and optimization of a high efficiency CdTe–FeSi₂ based double-junction two-terminal tandem solar cell,” *Heliyon*, vol. 10, no. 6, 2024
- [5] P. V. Kamat, “Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 48, pp. 18737–18753, Dec. 2008, doi: 10.1021/jp806791s.
- [6] “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.”
- [7] H. Fujiwara, *Hybrid perovskite solar cells: Characteristics and Operation*. John Wiley & Sons, 2022.
- [8] T. Miyasaka, *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics: From Fundamentals to Advanced Applications*. John Wiley & Sons, 2021.
- [9] Q. Zhou, A. Karani, Y. Lian, B. Zhao, R. H. Friend, and D. Di, “Photonicallly-confined solar cells: prospects for exceeding the Shockley-Queisser limit,” June 08, 2021, *arXiv*: arXiv:2106.04391. doi: 10.48550/arXiv.2106.04391.
- [10] A. K. Worku, D. W. Ayele, and N. G. Habtu, “Recent advances and future perspectives in engineering of bifunctional electrocatalysts for rechargeable zinc–air batteries,” *Mater. Today Adv.*, vol. 9, p. 100116, 2021.
- [11] E. A. Katz, “Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery,” *Helv. Chim. Acta*, vol. 103, no. 6, p. e2000061, June 2020, doi: 10.1002/hlca.202000061.
- [12] S. D. Stranks and H. J. Snaith, “Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 391–402, 2015.
- [13] A. Grimaud *et al.*, “Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 2439, 2013.
- [14] J. F. Scott, “Applications of Modern Ferroelectrics,” *Science*, vol. 315, no. 5814, pp. 954–959, Feb. 2007, doi: 10.1126/science.1129564.
- [15] H. J. Snaith, “Present status and future prospects of perovskite photovoltaics,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 372–376, 2018.
- [16] D. H. Cao, C. C. Stoumpos, O. K. Farha, J. T. Hupp, and M. G. Kanatzidis, “2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 24, pp. 7843–7850, June 2015, doi: 10.1021/jacs.5b03796.
- [17] A. D. Jodlowski *et al.*, “Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 12, pp. 972–979, 2017.
- [18] H. F. Kay and P. C. Bailey, “Structure and properties of CaTiO₃,” *Acta Crystallogr.*, vol. 10, no. 3, pp. 219–226, 1957.
- [19] S. Bayrammurad, “Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design,” 2016.
- [20] A. Leblanc, “Pérovskites Halogénées pour l’électronique,” PhD Thesis, Université d’Angers, 2019. Accessed: Oct. 28, 2025.
- [21] M. Saliba *et al.*, “Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance,” *Science*, vol. 354, no. 6309, pp. 206–209, Oct. 2016, doi: 10.1126/science.aah5557.

- [22] M. Saliba *et al.*, “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, 2016.
- [23] C. K. Møller, “Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides,” *Nature*, vol. 182, no. 4647, pp. 1436–1436, 1958.
- [24] A. E. Louks *et al.*, “Improving Stability of Triple-Cation Perovskite Solar Cells under High-Temperature Operation,” *Sol. RRL*, vol. 7, no. 16, p. 2300248, Aug. 2023, doi: 10.1002/solr.202300248.
- [25] S. S. Dipta, A. H. Howlader, W. B. Tarique, and A. Uddin, “Comparative analysis of the stability and performance of double-, triple-, and quadruple-cation perovskite solar cells for rooftop and indoor applications,” *Molecules*, vol. 29, no. 12, p. 2758, 2024.
- [26] K. Liang, D. B. Mitzi, and M. T. Prikas, “Synthesis and Characterization of Organic–Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique,” *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 403–411, Jan. 1998, doi: 10.1021/cm970568f.
- [27] J. Burschka *et al.*, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, 2013.
- [28] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [29] J. Jeng *et al.*, “CH₃ NH₃ PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 3727–3732, July 2013, doi: 10.1002/adma.201301327.
- [30] J. Tao *et al.*, “Suppressing non-radiative recombination for efficient and stable perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 18, no. 2, pp. 509–544, 2025.
- [31] A. Raj, M. Kumar, and A. Anshul, “Recent advancement in inorganic-organic electron transport layers in perovskite solar cell: current status and future outlook,” *Mater. Today Chem.*, vol. 22, p. 100595, 2021.
- [32] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, and S. Mhaisalkar, “Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 24, pp. 9221–9225, 2014.
- [33] S. D. Stranks *et al.*, “Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber,” *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, Oct. 2013, doi: 10.1126/science.1243982.
- [34] A. Mohamed *et al.*, “Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination,” 2014.
- [35] Q. Sun, X. Zhang, C. Zhao, W. Tian, and S. Jin, “Carrier Transport in Lead Halide Perovskites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 127, no. 47, pp. 22868–22879, Nov. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c06137.
- [36] F. De Angelis and A. Petrozza, “Clues from defect photochemistry,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 383–384, 2018.
- [37] H. Zhou *et al.*, “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” *Science*, vol. 345, no. 6196, pp. 542–546, Aug. 2014, doi: 10.1126/science.1254050.
- [38] M. Stollerfoht *et al.*, “The perovskite/transport layer interfaces dominate non-radiative recombination in efficient perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 9, pp. 2778–2788, 2019, doi: 10.1039/c9ee02020a.
- [39] W. Li *et al.*, “Enhanced UV-light stability of planar heterojunction perovskite solar cells with caesium bromide interface modification,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 490–498, 2016.
- [40] P. Chen, Y. Bai, and L. Wang, “Minimizing Voltage Losses in Perovskite Solar Cells,” *Small Struct.*, vol. 2, no. 1, p. 2000050, Jan. 2021, doi: 10.1002/sstr.202000050.

- [41] T. Minemoto and M. Murata, “Theoretical analysis on effect of band offsets in perovskite solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 133, pp. 8–14, 2015.
- [42] H. Min *et al.*, “Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes,” *Nature*, vol. 598, no. 7881, pp. 444–450, 2021.
- [43] J.-W. Xiao, C. Shi, C. Zhou, D. Zhang, Y. Li, and Q. Chen, “Contact Engineering: Electrode Materials for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells,” *Sol. RRL*, vol. 1, no. 9, p. 1700082, Sept. 2017, doi: 10.1002/solr.201700082.
- [44] Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga, and Y. Qi, “Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 13, p. 1500195, Sept. 2015, doi: 10.1002/admi.201500195.
- [45] K. Domanski *et al.*, “Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6306–6314, June 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b02613.
- [46] Y. S. Shin, J. Lee, M. J. Sung, I. Jeon, N. J. Jeon, and D. S. Kim, “Intrinsic and Extrinsic Determinants of Stability in Spiro-OMeTAD-Based Hole-Transporting Layers in Perovskite Solar Cells: Mechanistic Insights and Strategic Perspectives,” *Adv. Mater.*, p. e13270, Sept. 2025, doi: 10.1002/adma.202513270.
- [47] J. Seo *et al.*, “Dopant Engineering for Spiro-OMeTAD Hole-Transporting Materials towards Efficient Perovskite Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 45, p. 2102124, Nov. 2021, doi: 10.1002/adfm.202102124.
- [48] H. J. Snaith and M. Grätzel, “Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication to dye-sensitized solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 26, 2006,
- [49] G. Zhu *et al.*, “Unveiling the Critical Role of Oxidants and Additives in Doped Spiro-OMeTAD toward Stable and Efficient Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 3595–3604, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c04097.
- [50] M. Noman, A. H. H. Khan, and S. T. Jan, “Interface engineering and defect passivation for enhanced hole extraction, ion migration, and optimal charge dynamics in both lead-based and lead-free perovskite solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, p. 5449, 2024.
- [51] B. Dahal, M. D. Rezaee, R. C. Gotame, and W. Li, “Exploring the performance of perovskite solar cells with dual hole transport layers via SCAPS-1D simulation,” *Mater. Today Commun.*, vol. 36, p. 106846, 2023.
- [52] Y. S. Shin, J. Lee, M. J. Sung, I. Jeon, N. J. Jeon, and D. S. Kim, “Intrinsic and Extrinsic Determinants of Stability in Spiro-OMeTAD-Based Hole-Transporting Layers in Perovskite Solar Cells: Mechanistic Insights and Strategic Perspectives,” *Adv. Mater.*, p. e13270, Sept. 2025, doi: 10.1002/adma.202513270.
- [53] Q. Fatima, A. A. Haidry, H. Zhang, A. El Jery, and M. Aldrery, “A critical review on advancement and challenges in using TiO₂ as electron transport layer for perovskite solar cell,” *Mater. Today Sustain.*, p. 100857, 2024.
- [54] M. M. Tavakoli, P. Yadav, R. Tavakoli, and J. Kong, “Surface Engineering of TiO₂ ETL for Highly Efficient and Hysteresis-Less Planar Perovskite Solar Cell (21.4%) with Enhanced Open-Circuit Voltage and Stability,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 23, p. 1800794, Aug. 2018, doi: 10.1002/aenm.201800794.
- [55] H. Guo *et al.*, “TiO₂ /SnO₂ Nanocomposites as Electron Transporting Layer for Efficiency Enhancement in Planar CH₃ NH₃ PbI₃ -Based Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 12, pp. 6936–6944, Dec. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b01331.
- [56] B. G. Krishna, D. S. Ghosh, and S. Tiwari, “Hole and electron transport materials: A review on recent progress in organic charge transport materials for efficient, stable, and scalable perovskite solar cells,” *Chem. Inorg. Mater.*, vol. 1, p. 100026, 2023.

- [57] A. Raj, M. Kumar, and A. Anshul, "Recent advancement in inorganic-organic electron transport layers in perovskite solar cell: current status and future outlook," *Mater. Today Chem.*, vol. 22, p. 100595, 2021.
- [58] F. Bosc, "Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase," PhD Thesis, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Accessed: Sept. 26, 2025.
- [59] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [60] W. Ke *et al.*, "Perovskite solar cell with an efficient TiO₂ compact film," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 18, pp. 15959–15965, 2014.
- [61] J. Zhou *et al.*, "SnO₂ Quantum Dot-Modified Mesoporous TiO₂ Electron Transport Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 3052–3063, 2022.
- [62] F. Giordano *et al.*, "Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 1, p. 10379, 2016.
- [63] D. H. Kim *et al.*, "Niobium Doping Effects on TiO₂ Mesoscopic Electron Transport Layer-Based Perovskite Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 14, pp. 2392–2398, July 2015, doi: 10.1002/cssc.201403478.
- [64] A. Z. Abdullah, A. J. Haider, and A. A. Jabbar, "Preparation of TiO₂ nano-thin films by pulsed laser deposition: A review," in *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2022, p. 020092. Accessed: Sept. 26, 2025.
- [65] F. Hattab and M. Fakhry, "Optical and structure properties for nano titanium oxide thin film prepared by PLD," in *2012 First National Conference for Engineering Sciences (FNCES 2012)*, IEEE, 2012, pp. 1–5. Accessed: Sept. 26, 2025.
- [66] E. Kumi-Barimah, R. Penhale-Jones, A. Salimian, H. Upadhyaya, A. Hasnath, and G. Jose, "Phase evolution, morphological, optical and electrical properties of femtosecond pulsed laser deposited TiO₂ thin films," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 10144, 2020.
- [67] E. Le Boulbar *et al.*, "Pure and Nb-doped TiO₂ films grown by pulsed-laser deposition for transparent p–n homojunctions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 12, pp. 5380–5383, 2011.
- [68] E. Le Boulbar *et al.*, "UV to NIR photon conversion in Nd-doped rutile and anatase titanium dioxide films for silicon solar cell application," *Opt. Mater.*, vol. 34, no. 8, pp. 1419–1425, 2012.
- [69] H. Baqandwan, S. A. M. Samsuri, M. M. Halim, and M. Z. Pakhruddin, "Nanostructured TiO₂ thin films sputtered at room temperature as electron transport layer for flexible perovskite solar cell applications: impact of varying RF power," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 679, p. 415788, 2024.
- [70] H. B. Sawa, M. E. Samiji, and N. R. Mlyuka, "Influence of Substrate Temperature on the Properties of Reactive DC Magnetron Co-Sputtered Ag-doped TiO₂ Thin Films," *Tanzan. J. Eng. Technol.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–17, 2025.
- [71] P. Y. Rosales Medina *et al.*, "Growth of Nanocolumnar TiO₂ Bilayer by Direct Current Reactive Magnetron Sputtering in Glancing-Angle Deposition Configuration for High-Quality Electron Transport Layer," *Micromachines*, vol. 14, no. 8, p. 1483, 2023.
- [72] C. Guillén, "Band Gap Energy and Lattice Distortion in Anatase TiO₂ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering with Different Thicknesses," *Materials*, vol. 18, no. 10, p. 2346, 2025.
- [73] D. S. Mulus, M. D. Permana, Y. Deawati, and D. R. Eddy, "A current review of TiO₂ thin films: synthesis and modification effect to the mechanism and photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 27, p. 100746, 2025.

- [74] A. Huang *et al.*, “Achieving High Current Density of Perovskite Solar Cells by Modulating the Dominated Facets of Room-Temperature DC Magnetron Sputtered TiO_2 Electron Extraction Layer,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 3, pp. 2016–2022, Jan. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b14040.
- [75] S. Y. Park and K. Zhu, “Advances in SnO_2 for Efficient and Stable n–i–p Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 27, p. 2110438, July 2022, doi: 10.1002/adma.202110438.
- [76] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, “Physical properties of SnO_2 materials: I. preparation and defect structure,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 7, p. 199C, 1976.
- [77] Ç. Kılıç and A. Zunger, “Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO_2 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 9, p. 095501, Feb. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.095501.
- [78] S. C. Ray, M. K. Karanjai, and D. Dasgupta, “Preparation and study of doped and undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique,” *Thin Solid Films*, vol. 307, no. 1–2, pp. 221–227, 1997.
- [79] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, and Z. Ye, “Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO_2 thin films,” *J. Cryst. Growth*, vol. 259, no. 3, pp. 282–285, 2003.
- [80] L. Xiong *et al.*, “Review on the Application of SnO_2 in Perovskite Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 35, p. 1802757, Aug. 2018, doi: 10.1002/adfm.201802757.
- [81] X. Qin, Z. Zhao, Y. Wang, J. Wu, Q. Jiang, and J. You, “Recent progress in stability of perovskite solar cells,” *J. Semicond.*, vol. 38, no. 1, p. 011002, 2017.
- [82] Y. Zakaria, B. Aïssa, T. Fix, S. Ahzi, S. Mansour, and A. Slaoui, “Moderate temperature deposition of RF magnetron sputtered SnO_2 -based electron transporting layer for triple cation perovskite solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 9100, 2023.
- [83] L. Qiu *et al.*, “Scalable Fabrication of Stable High Efficiency Perovskite Solar Cells and Modules Utilizing Room Temperature Sputtered SnO_2 Electron Transport Layer,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 47, p. 1806779, Nov. 2019, doi: 10.1002/adfm.201806779.
- [84] K. Bouras *et al.*, “ $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ Solar Cell Efficiency Enhancement Using a Yb-Doped SnO_x Photon Converting Layer,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 5094–5102, July 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00771.
- [85] H. Shu *et al.*, “Strategy of Enhancing Built-in Field to Promote the Application of C- $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Bilayer Electron Transport Layer in High-Efficiency Perovskite Solar Cells (24.3%),” *Small*, vol. 18, no. 45, p. 2204446, 2022.
- [86] S. Y. Park and K. Zhu, “Advances in SnO_2 for efficient and stable n–i–p perovskite solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 27, p. 2110438, 2022.
- [87] H. Guo *et al.*, “ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Nanocomposites as Electron Transporting Layer for Efficiency Enhancement in Planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Based Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 12, pp. 6936–6944, Dec. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b01331.
- [88] R. K. Koech *et al.*, “Tin oxide modified titanium dioxide as electron transport layer in formamidinium-rich perovskite solar cells,” *Energies*, vol. 14, no. 23, p. 7870, 2021.
- [89] S. Wang *et al.*, “Lewis acid/base approach for efficacious defect passivation in perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 25, pp. 12201–12225, 2020.
- [90] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, “Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 5784, 2014.
- [91] M. Que, B. Zhang, J. Chen, X. Yin, and S. Yun, “Carbon-based electrodes for perovskite solar cells,” *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 17, pp. 5560–5579, 2021.
- [92] G. Grancini *et al.*, “One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p. 15684, 2017.

- [93] N. Ahn *et al.*, “Carbon-sandwiched perovskite solar cell,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 4, pp. 1382–1389, 2018.
- [94] C. Tian *et al.*, “Oxygen management in carbon electrode for high-performance printable perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 53, pp. 160–167, 2018.
- [95] W. Fidel *et al.*, “Numerical Analysis on the Use of Carbon Nanostructures as Interlayers to Perovskite Solar Cells Using SCAPS-1D,” *Adv. Theory Simul.*, vol. 7, no. 12, p. 2400771, Dec. 2024, doi: 10.1002/adts.202400771.

Chapitre II : Méthodes et procédés

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter la démarche méthodologique essentielle à la compréhension des résultats qui seront présentés dans les trois chapitres suivants. Dans un premier temps, nous allons présenter le principe de fonctionnement des méthodes de dépôts, à savoir l'ablation laser et la pulvérisation magnétron que nous avons utilisé pour élaborer nos films minces d'ETLs. Ensuite, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation qui nous ont permis d'étudier les propriétés structurales, morphologiques, chimiques, optiques et électriques de ces couches. Pour finir, les logiciels de simulations numériques, Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) et Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS-1D) que nous avons utilisés respectivement pour les dopages TiO_x : Sn, SnO_x :Ti et optimiser les performances de nos structures pérovskites seront présentés.

II.1 Techniques de dépôt des couches minces

De nombreuses méthodes permettent de déposer des couches minces de TiO_x et de SnO_x (dopés ou non), qui sont capables de transporter les électrons d'une structure pérovskite [1], [2]. Ces méthodes sont généralement classées en deux grandes catégories : les dépôts par voies chimiques (telles que le dépôt chimique en phase vapeur, CVD : Chemical Vapor Deposition) et ceux physiques (notamment le dépôt physique en phase vapeur, PVD : Physical Vapor Deposition). La voie chimique de déposition des couches minces repose couramment sur l'utilisation de précurseurs sous forme liquide ou gazeuse. Parmi ces techniques de dépôt, on retrouve le CVD à partir de précurseurs organométalliques, la déposition chimique assistée par plasma (PECVD), le dépôt par couche atomique (ALD), ou encore des techniques en solution (sol-gel) telles que le dip-coating et le spin-coating. Quant aux méthodes physiques, on peut citer la pulvérisation cathodique réactive (RF ou DC sputtering), l'évaporation par faisceau d'électrons, ou le dépôt par ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition). Ces dernières, quant à elles, utilisent des précurseurs solides et se basent sur une approche thermodynamique pour éjecter les atomes d'un matériau cible [3]. Les deux catégories, physique et chimique, reposent tout sur une croissance progressive du matériau sur un substrat et sont qualifiées comme des mécanismes « bottom-up » [4]. Elles permettent d'atteindre des précisions même à l'échelle nanométrique. Cependant, selon le procédé de fabrication utilisé pour produire un film mince, des variations significatives peuvent être observées dans les propriétés cristallines, optiques et électriques. Le choix de la technique de dépôt joue un rôle fondamental dans les propriétés obtenues. Il pourrait nuire à la reproductibilité des résultats ainsi qu'aux performances attendues. Le choix d'une technique dépend de plusieurs facteurs, notamment sa compatibilité industrielle ainsi que les propriétés cristallines, morphologiques, optiques et électriques recherchées. Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour les techniques de dépôt par ablation laser et pulvérisation magnétron réactive en nous basant sur des critères comme la précision, la reproductibilité, la température de dépôt et l'applicabilité dans le cadre d'une production à grande échelle. Peu d'études ont porté sur l'application de ces deux méthodes pour l'élaboration de couches minces destinées aux structures pérovskites. En effet,

elles ont été choisies pour élaborer l'ETL et le spin-coating pour l'élaboration du matériau absorbeur pérovskite.

II.1.1 Synthèse des couches minces par ablation laser pulsé (PLD) : Description du système et principe de fonctionnement

Le dépôt par ablation laser (PLD) consiste à focaliser un laser de haute énergie sur une cible solide afin de vaporiser le matériau de la cible [5]. Dans cette technique de dépôt, on distingue l'ablation laser proprement dite, la formation du plasma et les mécanismes de nucléation et de croissance du film. L'ablation de la cible entraîne l'éjection d'espèces ionisées qui interagissent avec le gaz du milieu pour former un plasma hautement excité. Ce plasma se condense et se dépose sous forme de film mince par le processus de nucléation et de croissance, sur un substrat placé en face de la cible, dans une chambre sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Cette technique de dépôt est très utilisée en recherche fondamentale et en industrie, notamment dans les domaines de l'optoélectronique, et permet de fabriquer des matériaux fonctionnels [6]. Dans cette étude, nous avons utilisé le système PLD du laboratoire GREMI. Ce système se compose d'une chambre vide avec une fenêtre transparente à la longueur d'onde du laser incidente (Nd:YAG). À l'intérieur de cette chambre se trouvent les supports, cible et substrat qui sont distants de 5 cm. Le système principal est composé de lentilles et de miroirs qui permettent de focaliser le faisceau laser. Le système contient également une pompe turbo moléculaire assistée par une pompe rotative qui permet de descendre à des pressions du vide de l'ordre de quelques microbars. Cette flexibilité en pression nous a permis de réaliser des dépôts à très basse pression (de l'ordre de 10^{-6} mbar). En effet, le principe de fonctionnement de ce système repose sur l'énergie d'un laser pulsé qui fournit des impulsions de haute énergie qui passent à travers le hublot de l'enceinte et se dirigent vers la surface de la cible afin de l'ablater. La quantité de matière arrachée est proportionnelle à la fluence du laser. La PLD permet non seulement un contrôle précis des paramètres de dépôt, mais aussi d'effectuer des dépôts sur une large gamme de pressions, allant de l'ultravide jusqu'aux microbars [6]. Cependant, la PLD peut être particulièrement complexe, en raison notamment du grand nombre de paramètres qu'il faut contrôler et maîtriser. La figure II-1 présente une illustration de l'environnement de dépôt ainsi que quelques composants du système. Les conditions de nos dépôts ainsi que les résultats seront présentés et discutés au chapitre IV du manuscrit.

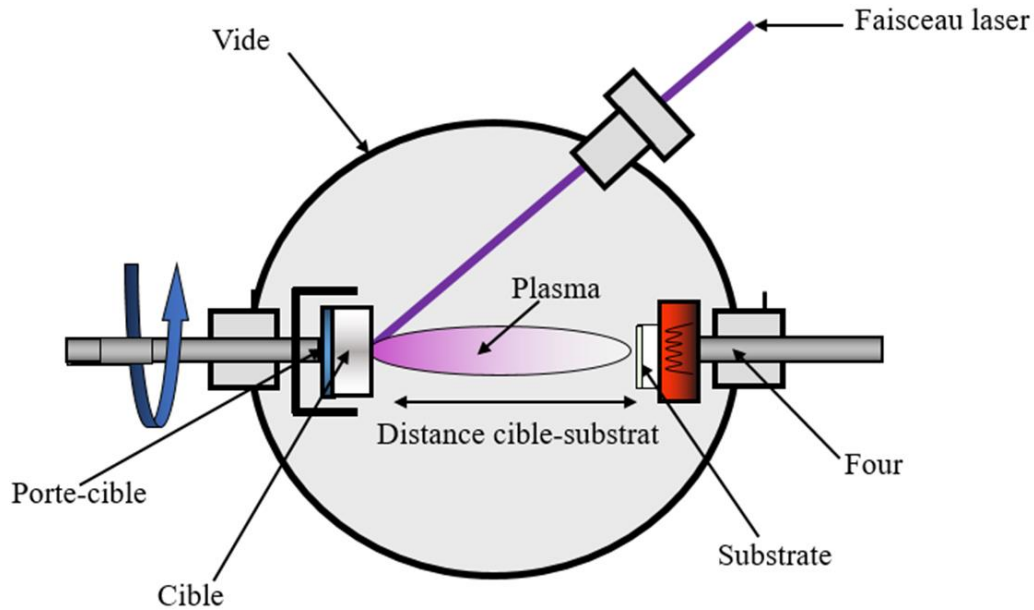


Figure II-1: Illustration des principaux composants d'un environnement de dépôt par PLD

II.1.2 Matériaux utilisés, préparation des cibles et des substrats et protocole de dépôts pour la PLD

Dans le cadre de nos films minces déposés par PLD, pour préparer les cibles d'ablation, des poudres SnO_2 et TiO_2 de pureté respective 99,99 % et 99,98 % ont été commandées chez l'entreprise Sigma-Aldrich. Elles ont été soigneusement mélangées dans des proportions de 0, 5, 10 et 15 % de SnO_2 dans TiO_2 et broyées dans un mortier en agate. Ensuite, les poudres fines résultantes ont été compactées en pastilles de 1,86 cm de diamètre, 3 g de masse et 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse uniaxiale. Les pastilles ont ensuite été frittées à environ 1100 °C pendant 14 heures dans un four. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium (100) de dimension $1,5 \times 1,50 \text{ cm}^2$ et du verre semi-conducteur FTO de $2 \times 2 \text{ cm}$. Avant les dépôts, ces substrats ont été successivement nettoyés par bain ultrasonique avec de l'eau déionisée, de l'acétone, puis de l'isopropanol durant 15 minutes chacun. Finalement, afin d'éviter toute contamination avant les dépôts, les substrats ont été séchés à l'aide d'un flux de gaz d'azote. Pour les dépôts, la chambre a été évacuée par la pompe turbo moléculaire assistée par une pompe rotative jusqu'à une pression du vide de 3×10^{-6} mbar. Ces dépôts ont été réalisés en utilisant la troisième harmonique d'un laser Nd: YAG ($\lambda = 355 \text{ nm}$) à impulsion nanoseconde avec une fréquence de répétition de 10 Hz et qui irradie la cible sous un angle de 45 °. Tous les dépôts ont été réalisés à une température de la porte-substrat de 500 °C et une fluence de 2 J/cm^2 . Pendant toute la durée des dépôts, le laser reste focalisé sur la cible, en rotation continue.

II.1.3 Dépôt par pulvérisation magnétron réactive (PVD) : Description et principe de fonctionnement

La pulvérisation magnétron est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) permettant d'élaboration des films minces sous vide. Cette technique de dépôt est très répandue dans l'industrie et elle est très efficace pour la production de films ultra-minces aux applications variées. En plus qu'elle est adaptée pour des dépôts à grande échelle, cette technique est souvent

privilegiée pour des applications qui exigent à la fois des dépôts à basse température, un contrôle précis de la rugosité, de la taille des grains et une bonne stœchiométrie des matériaux. Les matériaux en couches minces obtenus par pulvérisation magnétron ont démontré leur applicabilité dans de nombreux secteurs, principalement dans les domaines de l'électronique, des dispositifs à semi-conducteurs, des revêtements optiques, des cellules photovoltaïques, de l'aéronautique, et bien d'autres encore [3]. En effet, la pulvérisation cathodique repose sur la transformation d'un matériau massif à travers l'ionisation d'un gaz plasmagène, généralement l'argon, dont les ions bombardent la cible afin d'en éjecter des atomes qui se condensent ensuite sur un substrat [7].

L'ajout d'un champ magnétique dans la configuration « magnétron » permet de confiner les électrons à proximité de la surface de la cible, ce qui augmente l'efficacité de l'ionisation et améliore le rendement du procédé [8]. Généralement, pour éviter la contamination des dépôts, le système contient des débitmètres et une jauge de pression qui permettent de contrôler avec précision les débits de pressions (argon, oxygène pour le dépôt des oxydes et l'azote pour le dépôt des nitrures). Le dépôt par pulvérisation magnétron contient plusieurs étapes et peut être résumé comme la mise sous vide de la chambre de dépôt et l'ionisation des ions afin qu'ils soient attirés par la polarisation négative de la cathode. Ce phénomène est responsable de la création des ions du gaz plasmagène [7]. La figure II-2 illustre le schéma d'un bâti de dépôt par pulvérisation magnétron réactive, tirée et modifiée de Renou et al [7]

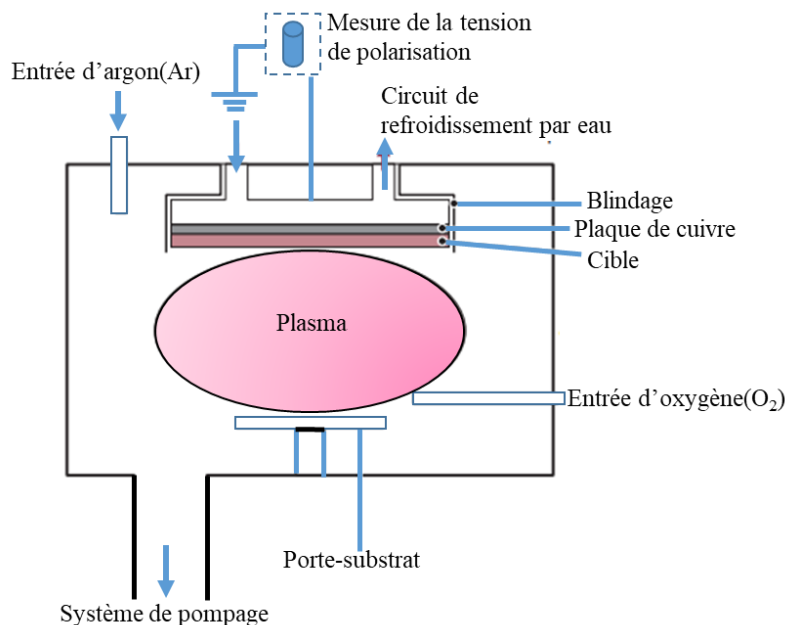


Figure II-2 : Illustration d'un bâti de dépôt par pulvérisation magnétron réactive

La pulvérisation a également quelques inconvénients, particulièrement, cette technique nécessite un temps important pour optimiser les paramètres de la machine lors du dépôt d'un matériau pour la première fois. De plus, les films obtenus par pulvérisation peuvent être non seulement sujets à la contamination, mais aussi le taux de dépôt peut être relativement faible selon le matériau à déposer. Dans cette étude, nous avons utilisé la machine AJA Orion 3 du

laboratoire Icube de Strasbourg. Tout d'abord, nous avons procédé à l'optimisation de la machine afin de permettre le dépôt pour la première fois des couches minces de TiO_x . La figure II-3 montre la machine que nous avons utilisée ainsi que le plasma à l'intérieur de l'enceinte pendant le dépôt.

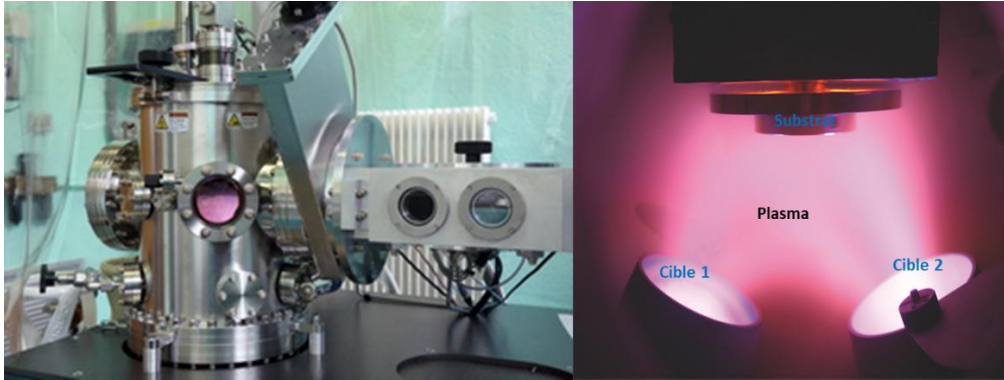


Figure II-3: La machine utilisée pour le dépôt par pulvérisation magnétron réactive (a) Le système AJA-Orion 3 (b) l'intérieur de la chambre et le plasma

II.2 Caractérisation structurales

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des informations sur les propriétés cristallines et les différentes phases présentes dans un matériau ayant une structure atomique ordonnée. Le principe de fonctionnement de cette technique consiste en l'interaction entre le rayonnement X et un échantillon (la matière), qui produit des rayons X absorbés, des rayons X diffractés et des rayons X transmis. Selon la nature des matériaux, les rayons X diffractés peuvent subir des interférences constructives ou destructives et le décalage de la position d'un pic peut également fournir des informations sur la distance interatomique ou les paramètres de maille. Et, un déplacement peut être causé par l'ajout d'un matériau dopant, une variation de température ou tout simplement un défaut. Les propriétés cristallines des différentes couches minces élaborées durant cette thèse ont été analysées avec le diffractomètre Bruker D8 Advance du laboratoire CEMHTI, équipé d'un détecteur LynxEyeXE en géométrie Bragg Brentano. Ce diffractomètre n'est pas équipé de monochromateur, mais utilise le doublet de rayonnements de cuivre $\text{K}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$ de longueurs d'onde respectives 0,154056 nm et 0,154439 nm. La figure ci-dessous illustre le principe de fonctionnement de ce diffractomètre.

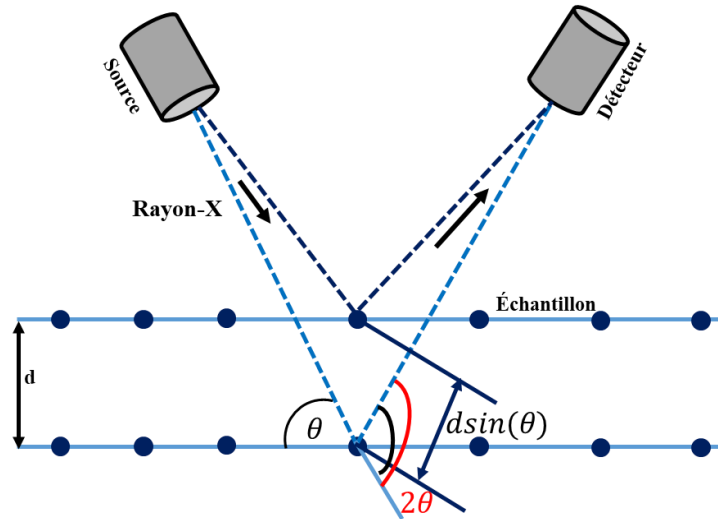


Figure II-4: Schéma représentant la diffraction des rayons X en géométrie de Bragg-Brentano [9].

Son principe de fonctionnement repose sur l'envoi d'un rayonnement X sur un échantillon, qui interagit selon la structure du matériau. Durant cette interaction, une partie des rayons X est absorbée, une partie est diffractée et le reste est transmis. Les différents rayons X diffractés sont donc collectés par le détecteur. Dans cette configuration, la porte-échantillon est fixe et il y a un déplacement simultané de la source et du détecteur. Quand la source rencontre la surface de l'échantillon avec un angle θ , le détecteur se place à un angle 2θ . Lorsque le réseau cristallin est bien ordonné, on obtient alors un diffractogramme, qui montre l'intensité des rayons X en fonction de l'angle 2θ . Chaque pic correspond donc à un plan cristallin du matériau analysé. Un pic de diffraction est observé lorsque les rayons X incidents satisfont la condition de Bragg, donnée par l'équation II.1.

$$2d_{hkl} \times \sin(\theta) = n\lambda \quad (Eq. II.1)$$

avec, n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques, θ l'angle d'incidence et hkl les indices de Miller. De ces informations, nous avons déterminé la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics, permettant ainsi de déterminer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer, donnée par l'équation II.2.

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (Eq. II.2)$$

où D représente la taille des cristallites en nm, k une constante égale à 0,89, λ la longueur d'onde (0,15406 nm), β la largeur à mi-hauteur (FWHM) en radian, et θ l'angle de diffraction exprimé en radian.

II.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique analytique vibrationnelle qui permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur le matériau analysé. Cette technique très sensible

à la présence des défauts dans un matériau. Pour fournir les données, cette spectroscopie vibrationnelle s'appuie sur les mécanismes de la diffusion de Rayleigh, la diffusion Stokes et la diffusion anti-Stokes. Dans l'analyse qualitative, on évalue la fréquence du rayonnement diffusé, tandis que, dans l'analyse quantitative on mesure l'intensité de ce rayonnement [10]. Grâce à l'interaction inélastique des photons avec la matière, on peut obtenir des informations sur les propriétés vibrationnelles et identifier la composition chimique, les contraintes internes et le degré de perfection d'un matériau. Dans un spectre Raman, l'intensité Raman diffusée est représentée en fonction de la différence de fréquence des photons incidents et diffusés. Dans un spectre Raman les décalages Raman proviennent de la polarisation électronique de la molécule induite par la lumière incidente, généralement monochromatique. En effet, lors d'une mesure Raman, un laser monochromatique envoie des photons incidents sur un système optique qui focalise un faisceau sur l'échantillon à analyser. L'interaction de ces photons avec l'échantillon produit des photons diffusés qui sont envoyés sur le spectromètre de mesure. Afin de fixer l'onde diffusée, un filtre analyseur est utilisé pour trier les photons de longueur d'onde adéquate, puis les focaliser sur le détecteur [11]. En spectroscopie Raman, on utilise souvent des lasers de longueurs d'onde 532 nm pompée par diode ou de 785 nm (diode AlGaAs), qui permet d'obtenir une résolution latérale supérieure à la moitié de la longueur d'onde [12]. La figure II-5 illustre le schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman.

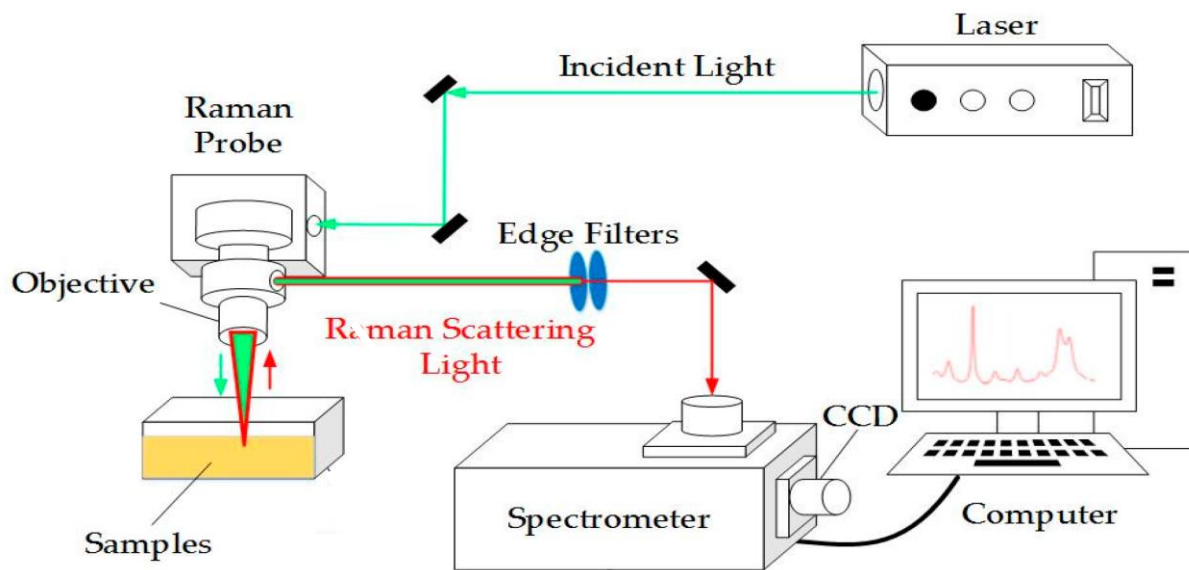


Figure II-5: Schéma simplifié du principe de fonctionnement de la microscopie Raman [12].

Dans cette étude, les spectres Raman ont été enregistrés dans des conditions ambiantes à l'aide de deux microscopes, WITec Alpha 500 et Renishaw Invia, tous deux en mode confocal en utilisant respectivement des lasers de longueurs d'onde 532 nm et 514 nm pour une durée d'intégrations de 6s.

II.3 Caractérisations morphologiques et topographiques

II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique non destructive capable de produire des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon massif avec une grande

profondeur de champ et une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres. Le principe de fonctionnement d'un MEB consiste à faire correspondre de façon synchrone le déplacement d'un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran. Le faisceau créé par le canon à électron extrait les électrons grâce au filament de tungstène, puis les accélère et les focalise respectivement par un champ électrique et des lentilles magnétiques afin qu'ils puissent traverser la colonne. Ce canon à électrons est généralement constitué d'une cathode émettrice (le filament), d'une électrode polarisée négativement et d'une anode fixant la tension d'accélération. L'intensité lumineuse relative des pixels est donc fonction du courant électrique envoyé par le détecteur des signaux secondaires ou rétrodiffusés (SE, BSE) utilisés. Ces signaux résultent de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Ils fournissent des informations sur la topographie de l'échantillon à analyser et sont utilisés pour former une image en deux ou trois dimensions, qui donne des informations très précises sur la morphologie de surface, la microstructure interne, la distribution des phases et même sur la porosité de l'échantillon. La qualité des signaux (les images) collectés par le détecteur de la colonne dépend de la tension d'accélération, la tension du tube dans la colonne, la position du détecteur et la distance de travail. La figure II-6 illustre le principe de fonctionnement d'un MEB.

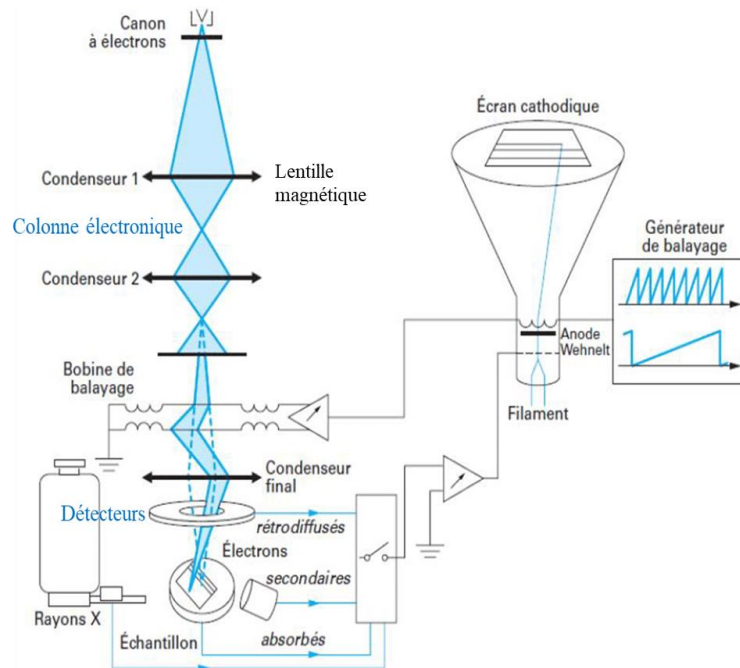


Figure II-6 : Illustration de principe et principaux composants d'un microscope électronique à balayage [13].

Dans ce travail, nous avons utilisé le MEB JEOL IT800SHL de la plateforme MACLE du CNRS-Orléans (figure II-7). Ce MEB est équipé de plusieurs équipements complémentaires : tels qu'un détecteur UHD (Upper Hybrid Detector), un détecteur UED (Upper Electron Detector). Il est également équipé d'un détecteur EDS qui permet de faire la microscopie des rayons X à dispersion d'énergie, facilitant ainsi l'analyse élémentaire rapide et précise des échantillons. Nous avons utilisé également le MEB Zeiss Supra 40 du laboratoire GREMI pour investiguer les propriétés morphologiques des films minces de dioxyde de titane dopés par l'étain, déposé PLD.

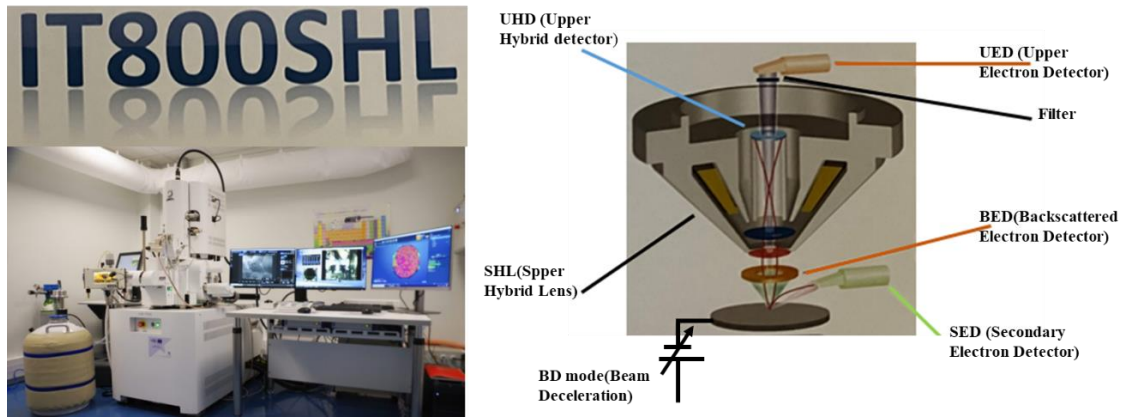


Figure II-7: Photographie du MEB utilisé (a) le microscope et le logiciel (b) une vue des différents détecteurs et principaux composants

II.3.2 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La technique de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) permet de déterminer la composition chimique et élémentaire d'un matériau. Le principe de fonctionnement d'un spectromètre EDS se repose sur l'interaction entre un rayonnement et l'échantillon à analyser. Un détecteur EDS est composé d'une source d'électrons générés par un canon à électrons qui convertit l'énergie des rayons X en un signal de tension [14]. Cette technique d'analyse chimique quantitative est généralement couplée au MEB, qui permet d'acquérir préalablement une image de haute résolution de l'échantillon à analyser. L'émission des rayons X est générée par la réflexion d'un faisceau à haute énergie sur la surface de l'échantillon et du fait que chaque élément possédant une énergie caractéristique propre, on obtient donc un spectre, véritable empreinte digitale de l'échantillon investigué. Dans cette thèse, la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été effectuée sur la plateforme-MACLE, qui contient un MEB JEOL IT800SHL équipé à la fois d'un détecteur EDS et d'un détecteur qui permet de faire la spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WSD). Le détecteur EDS, quant à lui, permet de détecter n'importe quel élément présent dans un échantillon. Cependant, la détection de l'oxygène est souvent surévaluée. Cette technique de caractérisation a été utilisée pour faire de l'analyse qualitative et quantitative de certains de nos films minces. Les résultats de ses analyses seront présentés aux chapitres 4 et 5 de ce manuscrit.

II.3.3 Spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie à rétrodiffusion de Rutherford des ions communément appelée RBS (pour Rutherford Backscattering Spectroscopy) est un outil puissant pour l'analyse des matériaux. Elle permet de déterminer la répartition en profondeur des atomes, leurs natures, et la composition chimique des couches minces. Cette technique permet également de mettre en évidence les éventuelles impuretés présentes dans un film mince ainsi que de mesurer son épaisseur [15]. Le principe de fonctionnement consiste à envoyer un faisceau de particules constitué de noyaux lourds, généralement des particules alpha (${}^4\text{He}^{2+}$) à forte énergie cinétique (quelques MeV) qui vont interagir avec les atomes du matériau et détecter les particules chargées diffusées par l'échantillon à analyser. Lors de la RBS, on mesure l'énergie des particules alpha qui sont rétrodiffusées. La perte d'énergie subie lors de la collision avec les

noyaux atomiques dépend du numéro atomique Z de chaque élément présent dans le matériau cible. Ainsi, grâce à cette mesure d'énergie, il est donc possible d'estimer le numéro atomique et retrouver l'élément. Nos mesures ont été effectuées au sein de notre laboratoire (CEMHTI) à l'aide de l'accélérateur Pelletron. Suite aux résultats de simulations réalisés avec le logiciel RUMP, les particules alpha étaient émises avec une énergie de 2 MeV, un angle de rétrodiffusion de 166° , un courant de 35 nA et une charge de 50 μC .

II.3.4 Profilométrie

La profilométrie est l'ensemble des techniques qui permettent de mesurer ou d'analyser le relief d'un matériau ou la topographie d'une surface. Elle est souvent utilisée pour mesurer l'épaisseur des films minces. Un profilomètre, c'est un appareil sensible qui peut, selon la nature de la surface, mesurer des épaisseurs même de quelques nanomètres. Son principe de fonctionnement consiste en un déplacement d'un stylet constitué d'une pointe en diamant très fine à la surface de l'échantillon afin de créer une rayure d'une grande profondeur, jusqu'à presque atteindre le substrat. En effet, lors de mesure, il suffit juste de placer l'échantillon sur le disque et le déplacement du stylet se fait lentement afin d'éviter tout endommagement de l'échantillon. Pendant ce déplacement, la pointe enregistre le profil géométrique de la position verticale suivie. Dans ce travail, les mesures d'épaisseurs de tous les films minces déposés par pulvérisation magnétron ont été réalisées en salle blanche avec le profilomètre Veeco Dektak 150 du laboratoire Icube dans lequel les couches minces d'oxyde SnO_x , TiO_x , TiO_x dopé Sn et SnO_2 dopé Ti, ont également été déposés. Toutes les autres mesures d'épaisseur ont été réalisées au MEB, par observation de coupes transversales.

II.4 Caractérisations optiques

II.4.1 Spectroscopie de l'UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est l'une des méthodes d'analyse en laboratoire les plus anciennes et les plus répandues pour mesurer l'absorbance, la transmittance ou la réflectance d'un film mince ou d'une substance. Le principe de fonctionnement des spectromètres UV-Visible repose sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des transitions électroniques dans un matériau, dans un milieu ou dans une substance. Ces instruments de très grande précision permettent d'évaluer les longueurs d'onde de la lumière absorbée, transmise ou réfléchie. Une fois les spectres collectés, il est possible d'estimer ou de mesurer le gap du matériau et d'autres paramètres importants, comme le coefficient d'absorption en utilisant la fonction Kubelka-Munk ou à travers le tracé de Tauc. Ils sont généralement composés d'un sélecteur de longueur d'onde, d'une source lumineuse, d'un porte-échantillon, d'un détecteur et d'un processeur de signal. Ils sont classés en deux catégories : les spectromètres à faisceau simple et les spectromètres à faisceau double [16]. Les propriétés optiques des différentes couches minces présentées dans ce rapport ont été déterminées par la spectroscopie de l'UV-visible en mode de transmittance avec un spectromètre Shimadzu UV-2700. Ce spectromètre est équipé de trois de miroirs, de deux masques et d'une sphère intégrante en sulfate de baryum (BaSO_4). La lumière issue de l'échantillon arrive en incidence normale sur la sphère et celle de référence arrive sous un angle de 8° . La figure II-8 illustre le diagramme du système optique de ce dispositif.

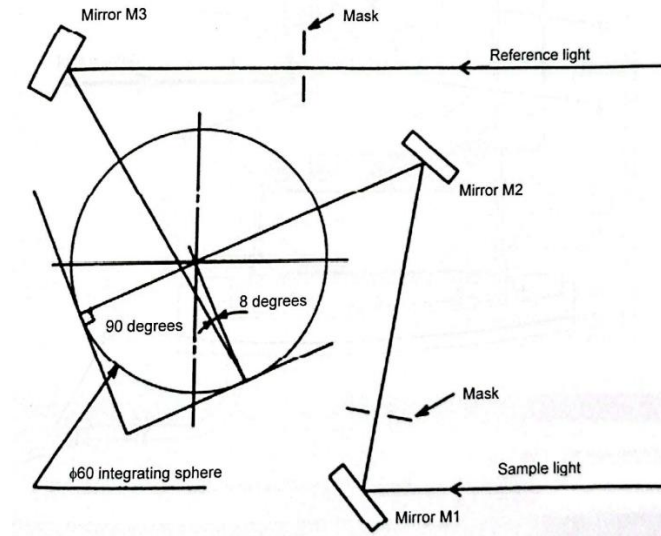


Figure II-8 Illustration du système optique du spectromètre à sphère intégrante Shimadzu UV-2700

Nos spectres de transmission ont été enregistrés entre 190 et 900 nm avec un intervalle de 1 nm. Les autres paramètres, comme l'absorbance A , le coefficient d'absorption α ont été calculés à l'aide des équations II.3 et II.4 [17].

$$A = -\log(T) \quad (Eq. II. 3)$$

et

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (Eq. II. 4)$$

avec, A l'absorbance, T la transmittance, e l'épaisseur de la couche et R la réflectance. L'estimation des énergies des différentes bandes interdite (E_g) a été réalisée à l'aide de la méthode de Tauc, en traçant $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$ des photon incident.

$$(\alpha h\nu) = k(h\nu - E_g)^n \quad (Eq. II. 5)$$

où h désigne la constante de Planck, k une constante, ν la fréquence, E_g le gap et n un facteur lié à la probabilité de transition autorisée (directe ou indirecte, autrement dit transition autorisée ou non autorisée), qui en fonction du matériau prendra soit 1, $\frac{1}{2}$, 2 comme valeurs.

II.4.2 Photoluminescence (PL)

La PL est essentiellement l'émission de lumière à partir de n'importe quelle matière après absorption des photons. Elle est généralement divisée en fluorescence et phosphorescence. En effet, elle consiste à exciter un matériau au moyen d'un faisceau laser pour promouvoir des électrons de la BV à BC en laissant des trous dans la BV. Ces électrons vont par la suite revenir soit sur le niveau fondamental ou un niveau intermédiaire avec toutefois une énergie inférieure à celle du gap. Cette technique est très utile pour déterminer le niveau de pureté d'un matériau, mais aussi pour estimer l'énergie de la bande interdite, le processus de recombinaison des excitons, la cristallinité ainsi que le degré de perfection d'un matériau. Dans ce travail, l'étude des défauts dans les matériaux pérovskites ainsi que l'approfondissement de nos connaissances sur les propriétés optiques ont été faits par la spectroscopie de PL. Nos mesures de PL ont été réalisées au CEMHTI, avec un laser de puissance de 100 mW et de longueur d'onde de 375 nm.

Les mesures ont été à la fois réalisées sous vide et à température ambiante. Comme l'illustre la figure II-9, l'appareil de mesure est composé de miroirs paraboliques et d'un système de filtres analyseur qui permet d'éliminer les éventuelles longueurs d'onde réfléchies du laser. Son principe de fonctionnement consiste à collecter d'abord un signal par les miroirs. Ensuite, ce signal est filtré par le système analyseur avant d'être envoyé vers l'un des détecteurs InGaAs ou PMT (Photomultiplicateur). Ces détecteurs permettent de travailler dans toute la gamme spectrale de l'UV-Visible et de l'infrarouge (400 à 1500 nm). En effet, en raison de la sensibilité de cette technique à la température, le système est également équipé d'un système de refroidissement qui permet d'atteindre une température de 10 K et un vide jusqu'à 10^{-5} mbar.

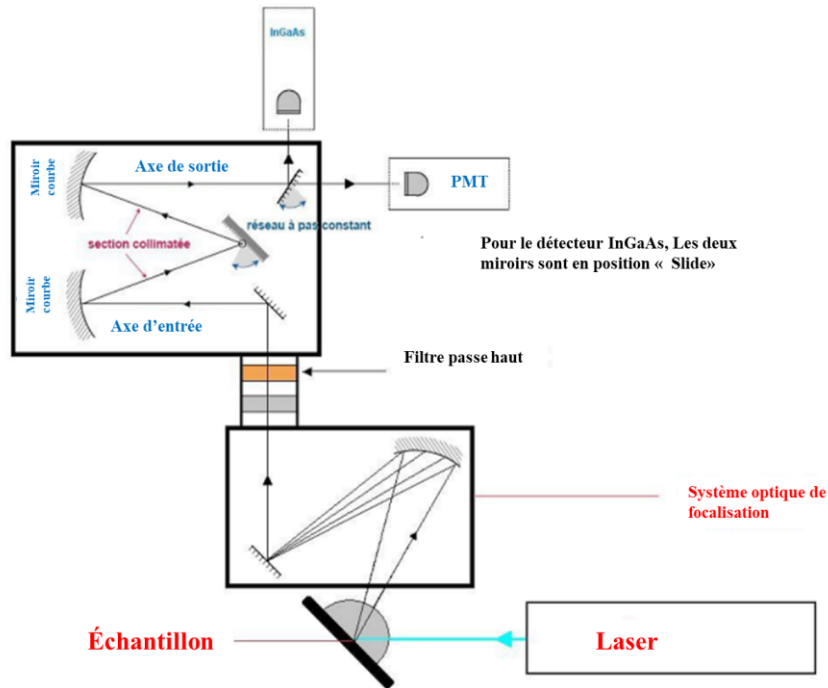


Figure II-9: Illustration du dispositif de caractérisation par photoluminescence du laboratoire CEMHTI

II.5 Caractérisations électriques

II.5.1 Mesure quatre pointes

La résistivité électrique d'une couche mince peut être déterminée à partir de la résistance mesurée à l'aide de la méthode de la sonde à quatre pointes. Cette méthode, également appelée technique Kelvin, est couramment utilisée pour mesurer la résistivité électrique à température ambiante. Dans cette technique, une sonde à quatre pointes métalliques en tungstène colinéaires et équidistantes, comme le montre la figure II-10, permet de mesurer en millivolts (mV) la différence de potentiel V induite entre deux pointes en faisant passer un courant I (mA) entre les deux autres pointes. Dans le cadre de cette thèse, l'un des dispositifs utilisés est composé d'un générateur de courant Keithley 6221 de courant maximum ($I_{max} = 0,1$ A) et un nanovoltmètre, Keithley 2182 A de tension maximale 10 V.

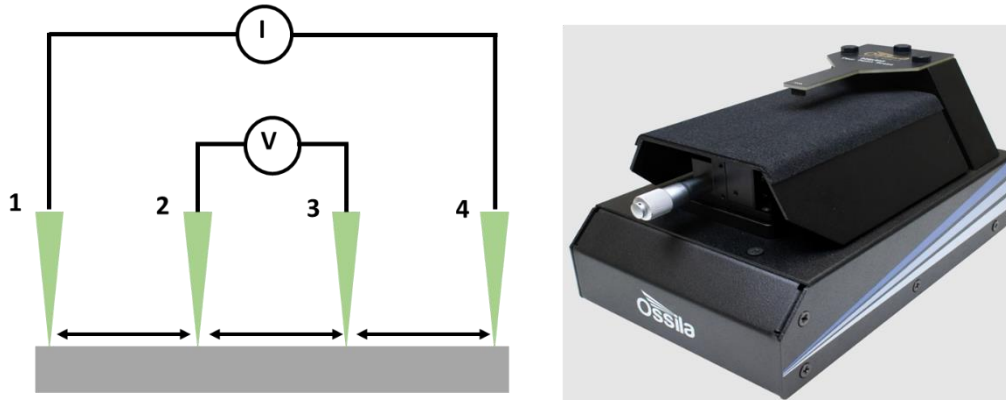


Figure II-10: La méthode des quatre pointes (a) illustration des pointes et connexions au courant et tension (b) équipement complet utilisé pour déterminer la résistance carrée.

Dans cette configuration, la résistivité ρ (exprimé en ohmmètre $\Omega.m$) a été calculée en appliquant l'équation II-6 présentée ci-dessous, dont la démonstration complète peut être consultée dans la référence [18].

$$V_B - V_B = \frac{I \times \ln(2)}{\rho \times e \times \pi} \quad (Eq. II. 6)$$

Cette méthode a été appliquée en utilisant le four-probe Ossila pour déterminer la résistivité dans la même configuration. Dans cette configuration, basée sur le même principe que la précédente, nous avons d'abord déterminé la résistance carrée, communément appelé sheet resistance en utilisant la formule ci-dessus sous la forme de l'équation II.7 et la résistivité est finalement calculée en appliquant la relation II.8.

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} \quad (Eq. II. 7)$$

$$\rho = R_s \times e \quad (Eq. II. 8)$$

où R_s est la résistance carrée ($\Omega/\square$), ΔV la différence de potentiel mesurée entre les deux pointes internes, e l'épaisseur et I est le courant appliqué entre les deux autres sondes.

II.6 Logiciels de simulations

L'utilisation des programmes informatiques pour imiter un processus ou un système du monde réel est devenue un élément incontournable du monde actuel. En faisant de la simulation numérique, on peut étudier et analyser le comportement d'un dispositif réel ou d'un système imaginaire en le reproduisant tel qu'il serait réellement fabriqué. Au fil des années, elle s'est révélée être un moyen efficace pour optimiser les paramètres et approfondir la compréhension des propriétés physiques des cellules photovoltaïques (PV). Dans cette étude, la simulation numérique a joué un rôle important. Elle nous a permis de mieux comprendre l'influence de certains paramètres optiques et électriques sur les structures pérovskites. En plus, l'utilisation des logiciels nous a permis non seulement d'économiser du temps, mais aussi de minimiser les coûts liés à la fabrication et à la caractérisation des cellules.

II.6.1 Solar Cell Capacitance Simulator-1 Dimension (SCAPS-1D)

De nombreux logiciels de simulation ont été développés et utilisés dans la recherche sur le photovoltaïque, notamment COMSOL, MATLAB, SCAPS-1D, AMPS-1D, PC-1D, AMPS-

1D, WxAMPS, SILVACO, SESAME et AFORS-HET, entre autres. Dans cette étude, nous avons choisi de mener nos études de simulation de cellules solaires avec SCAPS-1D [19]. Ce choix a été basé sur le fait que SCAPS-1D est spécifiquement conçu pour la modélisation des cellules PV à base de couche mince. Il offre un contrôle détaillé sur les propriétés des matériaux et sur les conditions aux limites et son utilisation dans la littérature scientifique internationale, qui en fait de lui un logiciel validé pour des études reproductibles et comparatives. Ce logiciel unidimensionnel permet de modéliser des cellules solaires comportant jusqu'à sept couches. Il a été développé par des chercheurs du département électronique et de systèmes d'information de l'Université de Gent, en Belgique. À l'origine, il a été conçu pour la simulation des dispositifs à couches minces poly cristallines et a été utilisé dans l'étude de divers types de cellules solaires, tels que CZTS, CdTe et CIGS. En comparaison à d'autres logiciels de simulation du domaine PV, SCAPS-1D offre beaucoup plus de flexibilité et dispose d'une interface très intuitive. Il contient également une variété de modèles pour le dopage, les défauts ainsi que la recombinaison. Cependant, étant spécifiquement développé pour les cellules solaires à films minces, il ne permet pas de modéliser des cellules comme les PSCs à structure mésoporeuse. SCAPS-1D est basé sur la résolution des équations qui gouvernent la physique des semi-conducteurs. En effet, il résout les équations de Poisson et de continuité pour les électrons et les trous afin d'obtenir les caractéristiques courant-tension. Dans cette étude, comme le montre la figure II-11, nous avons utilisé la version 3.3.09 de SCAPS-1D [20]. Mais comparé à d'autres logiciels de simulation, SCAPS-1D donne des résultats très proches des travaux expérimentaux.

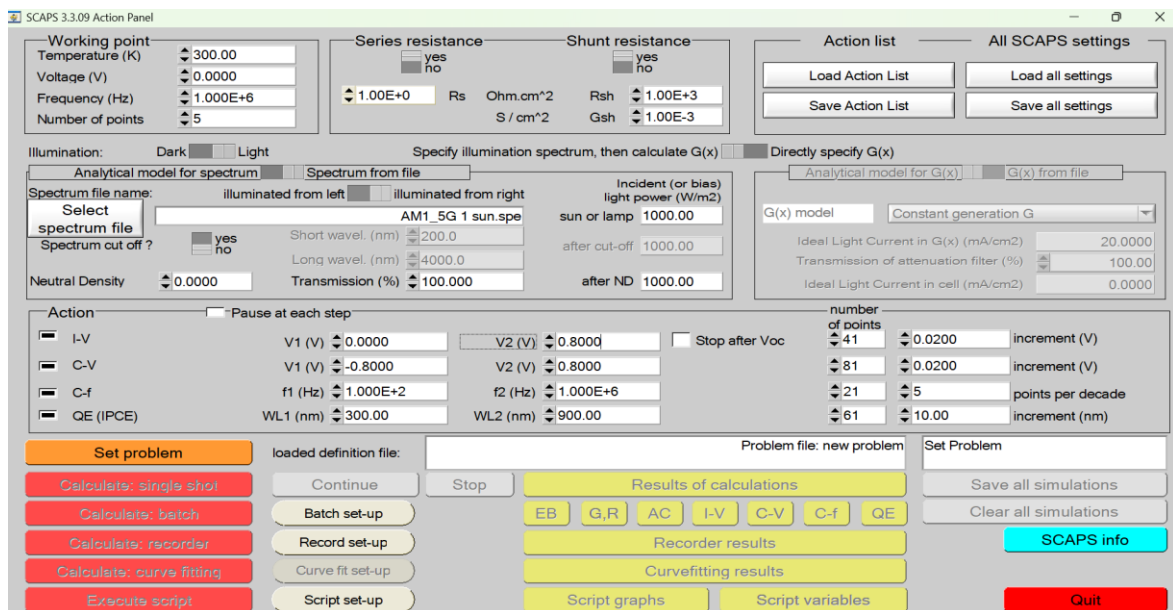


Figure II-11: Interface et configuration des outils de SCAPS-1D

En appliquant les conditions aux limites aux interfaces et aux contacts, le programme procède à la résolution de l'équation différentielle de Poisson couplée (équation II.9), qui relie les charges au potentiel électrostatique. Ensuite, il procède à la résolution des équations

différentielles de continuité pour les électrons et trous libres dans les bandes de valence (BV) et de conduction (BC), données par les équations II.9 et II.10.

$$\frac{d}{dx} \left(\varepsilon \varepsilon_0 \frac{d\varphi(x)}{dx} \right) = -q(p(x) - n(x) + N_D^+ - N_A^- + \rho_p - \rho_n) \quad (Eq. II. 9)$$

$$\left(\frac{1}{q} \right) \frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (Eq. II. 10)$$

$$- \left(\frac{1}{q} \right) \frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (Eq. II. 11)$$

avec, φ le potentiel électrique, ε et ε_0 les permittivités relatives et du vide, n et p sont les densités des porteurs de charge libres, N_D^+, N_A^- représentent les densités des donneurs et d'accepteurs ionisés, ρ_p, ρ_n sont respectivement les concentrations de défauts des trous et d'électrons, q est la charge élémentaire, U_n et U_p sont les taux de recombinaison des électrons et trous respectivement et G est le taux de génération. Les densités des courants de diffusion et de dérive produits par les électrons et les trous peuvent être exprimées par l'équation (4).

$$\begin{cases} J_n = qn\mu_n \frac{\partial \varphi}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \\ J_p = -qp\mu_p \frac{\partial \varphi}{\partial x} + qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \end{cases} \quad (Eq. II. 12)$$

où $J_{n,p}$ est le photo-courant des porteurs d'électrons et de trous à travers une section, μ_n et μ_p sont respectivement les mobilités des électrons et des trous. La modélisation numérique avec SCAPS-1D inclut toutes les différentes étapes impliquées dans le fonctionnement d'une cellule solaire (à savoir l'absorption des photons, la génération et la séparation des excitons, le transfert des charges et la recombinaison) à l'aide d'équations appropriées. Le taux de génération des porteurs de charge induit par l'absorption photonique peut être exprimé par l'équation II.13.

$$G(\lambda, x) = \int \alpha(\lambda) \times \varphi(\lambda) \times e^{-(\alpha(\lambda)x)} d\lambda \quad (Eq. II. 13)$$

où λ est la longueur d'onde, α le coefficient d'absorption de la couche absorbante, et x son épaisseur. Dans nos simulations, le coefficient d'absorption α de l'absorbant a été fixé constante (10^5 cm^{-1}). La recombinaison assistée par les pièges selon le modèle de Shockley-Read-Hall (SRH) ainsi que le taux de recombinaison des charges dû aux propriétés non idéales (c'est-à-dire aux défauts dans les pérovskites) sont évalués à l'aide des équations (II.14) et (II.15).

$$R^{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_n(p + p_t) + \tau_p(n + n_t)} \quad (Eq. II. 14)$$

$$R_{rad} = r \times (n \times p - n_i^2) \quad (Eq. II. 15)$$

où n_t, p_t sont respectivement les concentrations d'équilibre des électrons et des trous, données par : $n_t = N_c \exp[-(E_C - E_d)/(kT)]$ et $p_t = N_v \exp[-(E_V - E_d)/(kT)]$, R est le taux de recombinaison, r est une constante de recombinaison, et n_i la densité intrinsèque.

Après la résolution itérative de ces équations, les principaux paramètres photovoltaïques de la cellule, tels que la tension en circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de remplissage (FF), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et l'efficacité de conversion de puissance (PCE), sont calculés par interpolation des points I-V selon les équations suivantes.

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (Eq. II. 16)$$

avec J_{sc} , le courant généré par la lumière, et J_0 , la densité de courant de saturation donnée par l'équation (6).

$$J_0 = qN_vN_c \left(\frac{1}{N_A} \left(\frac{D_n}{\tau_n} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{N_D} \left(\frac{D_p}{\tau_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right) e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (Eq. II. 17)$$

où, N_c et N_v sont respectivement les densités d'états effectives des électrons et des trous ; D_n et D_p sont les coefficients de diffusion, k_B est la constante de Boltzmann, et T la température. Le facteur de remplissage (FF) est le rapport entre les valeurs maximales $V_{max} \times J_{max}$ et la puissance théorique $V_{oc} \times J_{sc}$ comme indiqué à l'équation (7) :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (Eq. II. 18)$$

Finalement, l'efficacité de conversion de la cellule est calculée par la relation donnée en équation (11)

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{inc}} \quad (Eq. II. 19)$$

II.6.2 Théorie fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory)

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de la mécanique quantique dans laquelle la fonction d'onde et son état d'énergie sont calculés sur la base de la densité des électrons [21]. Cette méthode est devenue un outil indispensable dans l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes contenant un nombre important d'électrons. Grâce à l'utilisation de la densité électronique $\rho(r)$, la DFT permet de réduire et comprendre la complexité de nombreux systèmes quantiques. Dans les pérovskites hybrides, les cations organiques se réorientent rapidement, ce qui rend les calculs DFT plus difficiles. Donc, dans le cas des pérovskites hybrides, les résultats des calculs DFT peuvent varier considérablement en fonction des méthodes de calcul et approximation utilisées, en particulier pour les structures de

bandes [22]. En effet, elle a été utilisée pour étudier l'effet des dopants de titane (Ti) et d'étain (Sn) sur les matrices de SnO_2 et TiO_2 . Ces résultats ont été utilisés pour optimiser les structures pérovskites $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{FAPbI}_3/\text{HTL}/\text{Ni}$ et $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{FAPbI}_3/\text{HTL}/\text{Ni}$ à l'aide du logiciel SCAPS-1D avant de passer à la fabrication expérimentale. La DFT a également été utilisée pour incorporer des additifs naturels dans les pérovskites hybrides MAPbI_3 , FAPbI_3 . Cependant, en raison du nombre considérable d'atomes que contiennent ces molécules, les calculs n'ont pas pu aboutir, notamment pour insuffisance d'espace du superordinateur sur lequel ces calculs ont été lancés. Des informations détaillées sur le processus et les résultats obtenus par DFT, notamment sur le dopage des ETLs, seront présentés au chapitre 3.

Conclusion

L'objet de ce chapitre a été de présenter les méthodes et techniques ayant conduit aux résultats qui seront exposés dans les chapitres 3, 4 et 5. Nous avons présenté les méthodes de dépôt par ablation laser et pulvérisation magnétron réactive en soulignant leurs conditions d'utilisation ainsi que leur application dans les dopages de TiO_2 par le Sn et de SnO_2 par le Ti que nous avons réalisé. Les méthodes de caractérisation structurales (DRX, Raman), optiques (UV-Visible, PL), chimiques et morphologiques (RBS, Profilométrie, EDS et MEB) et électriques qui fournissent des informations essentielles sur les propriétés des matériaux ont également été présentées. Nous avons également présenté la DFT, en particulier le code VASP et le logiciel de simulation SCAPS-1D que nous avons utilisé pour étudier respectivement les dopages (TiO_2 : Sn, SnO_2 : Ti) et optimiser nos structures pérovskites. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation des résultats de simulations par DFT et SCAPS-1D.

Références bibliographiques

- [1] J. Budida and K. Srinivasan, “Review of thin film deposition and techniques,” *Mater. Today Proc.*, vol. 92, pp. 1030–1033, 2023.
- [2] F. T. Z. Toma, M. S. Rahman, K. M. Hussain, and S. Ahmed, “Thin film deposition techniques: a comprehensive review,” *J Mod Nanotechnol*, vol. 4, no. 6, 2024, Accessed: Oct. 28, 2025.
- [3] P. J. Kelly and R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [4] S. Sakthinathan *et al.*, “A review of thin-film growth, properties, applications, and future prospects,” *Processes*, vol. 13, no. 2, p. 587, 2025.
- [5] P. R. Willmott and J. R. Huber, “Pulsed laser vaporization and deposition,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, no. 1, pp. 315–328, Jan. 2000, doi: 10.1103/RevModPhys.72.315.
- [6] N. A. Shepelin, Z. P. Tehrani, N. Ohannessian, C. W. Schneider, D. Pergolesi, and T. Lippert, “A practical guide to pulsed laser deposition,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 52, no. 7, pp. 2294–2321, 2023.
- [7] G. Renou, *Dépôt de films nanométriques en pulvérisation cathodique radiofréquence*. Ed. Techniques Ingénieur, 2006. Accessed: Oct. 28, 2025.
- [8] A. Billard and F. Perry, “Pulvérisation cathodique magnétron,” *Tech. Ing. Matér. Métalliques*, no. M1654, 2005, Accessed: Oct. 28, 2025.
- [9] “Determining intrinsic stress and strain state of... - Google Scholar.” Accessed: Oct. 28, 2025.
- [10] A. Chandra *et al.*, “Unveiling the Molecular Secrets: A Comprehensive Review of Raman Spectroscopy in Biological Research,” *ACS Omega*, vol. 9, no. 51, pp. 50049–50063, Dec. 2024, doi: 10.1021/acsomega.4c00591.
- [11] R. J. Nemanich, “Raman spectroscopy for semiconductor thin film analysis,” *MRS Online Proc. Libr. OPL*, vol. 69, p. 23, 1986.
- [12] A. Downes and A. Elfick, “Raman spectroscopy and related techniques in biomedicine,” *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 1871–1889, 2010.
- [13] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, and F. Robaut, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP sciences, 2008. Accessed: Oct. 28, 2025. [Online]. Available:
- [14] J. Bernardi, “Energy-dispersive X-ray spectroscopy,” in *Imaging Modalities for Biological and Preclinical Research: A Compendium, Volume 1: Part I: Ex vivo biological imaging*, IOP Publishing Bristol, UK, 2021, p. I–9. Accessed: Oct. 28, 2025.
- [15] “X-ray Fluorescence (XRF) and Particle-Induced X-ray Emission (PIXE),” in *Atomic and Nuclear Analytical Methods*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 1–90. doi: 10.1007/978-3-540-30279-7_1.
- [16] H. Soonmin, “Investigation of optical properties of thin films by means of UV-visible spectrophotometer: a review,” *New Front Phys Sci Res*, vol. 5, pp. 66–82, 2022.
- [17] G. D. Gesesse, A. Gomis-Berenguer, M.-F. Barthe, and C. O. Ania, “On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 398, p. 112622, 2020.
- [18] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp, “The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 22, p. 223201, 2015.
- [19] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, “Modelling polycrystalline semiconductor solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 527–532, 2000.
- [20] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, and A. Abass, “Advanced electrical simulation of thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 296–301, 2013.

- [21] R. O. Jones, “Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 897–923, Aug. 2015, doi: 10.1103/RevModPhys.87.897.
- [22] E. Engel and R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course*. in Theoretical and Mathematical Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. doi: 10.1007/978-3-642-14090-7.

Chapitre III : Simulations multi-échelles des matériaux TiO_2 , SnO_2 : de la DFT à la modélisation de la cellule pérovskite en utilisant SCAPS-1D

L'objectif de ce chapitre est de développer une approche de simulations multi-échelles afin d'optimiser les performances d'une structure pérovskite. Dans un premier temps, les propriétés optiques, structurales et électroniques des matériaux TiO_2 et SnO_2 dopés respectivement par le Sn et le Ti seront étudiées par calculs DFT. Ensuite, les résultats de cette étude et certains paramètres tirés de la littérature seront intégrés dans le logiciel SCAPS-1D afin d'étudier leurs performances, comme ETL, dans une structure pérovskite (Pvk) régulière empilée comme suit : FTO/ETL/AL/spiro-OMeTAD/BCM. L'approche qui sera développée dans ce chapitre est schématisée dans la figure III-1.

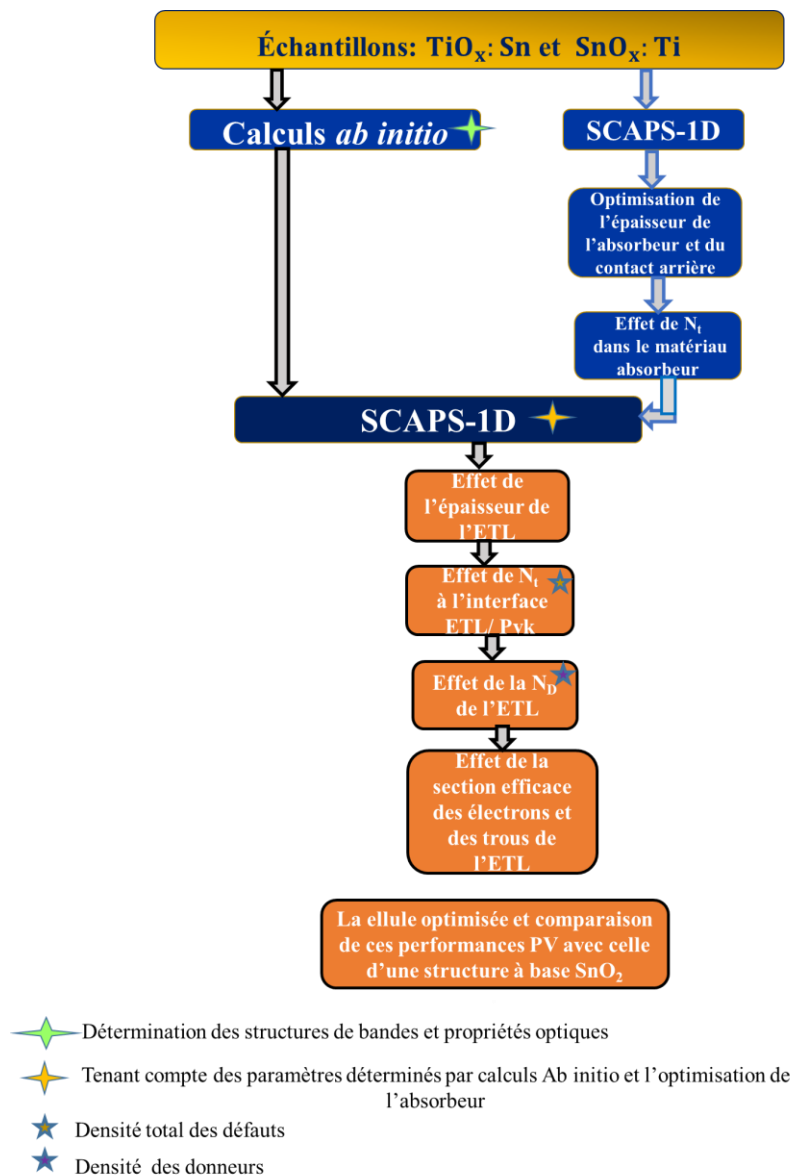


Figure III-1 : Les étapes menant à l'optimisation de la structure FTO/ETL/Pvk/HTL/BCM, présentée dans ce chapitre.

III.1 Étude ab initio des effets du dopage substitutionnel sur les propriétés électroniques, structurales et optiques des oxydes de TiO₂ et SnO₂

III.1.1 Méthodologie de calcul des propriétés structurales et optiques

Nous avons réalisé des calculs basés sur le premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), approche *ab initio*, à l'aide du logiciel Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [1], [2]. Les fichiers d'informations cristallographiques (CIF) initiaux du TiO₂ et du SnO₂ ont été obtenus à partir de la base de données de Materials Project. Les structures ont été soumises à une optimisation géométrique à l'aide de la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) d'approximation du gradient généralisé (GGA) [3]. Les interactions noyaux ioniques et les électrons de valence ont été décrites à l'aide du pseudo-potential à ondes augmentées par projecteurs (PAW)[4], [5]. Nous avons réalisé des maillages de points k de Monkhorst-Pack de 9×9×3 et 7×7×10 pour le TiO₂ et le SnO₂, respectivement. Pour s'assurer de la convergence des énergies totales de nos systèmes, nous avons utilisé une énergie de coupure des ondes planes de 600 eV, ainsi que des forces ioniques résiduelles inférieures à 10⁻⁶ eV et 10⁻³ eV Å⁻¹. Le fonctionnel GGA-PBE est connu pour sous-estimer la largeur des bandes interdites des semi-conducteurs [6], [7], [8]. Pour cela, les propriétés électroniques et optiques ont été calculées à l'aide du fonctionnel hybride de type Hartree-Fock à écran (HSE06), avec des fractions d'échange Hartree-Fock de 20 % et 38 % pour le TiO₂ et le SnO₂, respectivement. La projection de la PDOS (Projected Density of States) et les structures de bandes ont été tracées à l'aide du logiciel SUMO (Supermodel) [9]. Nous avons calculé les propriétés optiques à partir de la fonction diélectrique complexe, exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (Eq. III. 1)$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ et $i\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, et ω est la fréquence des photons. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ ont été calculés à partir des équations suivantes :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (Eq. III. 2)$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (Eq. III. 3)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (Eq. III. 4)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (Eq. III. 5)$$

où, c est la vitesse de la lumière dans le vide. Les propriétés optiques ont été extraites en utilisant VASPKIT [10]. Pour simuler le TiO₂ dopé au Sn (Ti_{1-x}Sn_xO₂) et le SnO₂ dopé au Ti (Sn₁₋

$x\text{Ti}_x\text{O}_2$), avec $0 \leq x \leq 0,50$, nous avons modélisé $1 \times 2 \times 1$ et $2 \times 1 \times 2$ supermailles, respectivement, pour TiO_2 et SnO_2 contenant un nombre total de 24 atomes chacun. Les supermailles de TiO_2 et SnO_2 ont été optimisées en utilisant le fonctionnel PBE et un maillage de $7 \times 5 \times 3$ et $3 \times 7 \times 5$ points k, respectivement, avec les autres paramètres identiques à ceux utilisés dans le cas des cellules primitives. Ensuite, pour étudier l'effet induit par les dopages, des atomes de Sn et Ti ont été respectivement substitués dans les mailles cristallines de TiO_2 et SnO_2 selon le résumé présenté dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-1 : Nombre d'atomes substitués, concentration atomique et stœchiométries des matériaux obtenus

Nombre d'atomes substitués	Concentration atomique (%)	$\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$
0	0	TiO_2	SnO_2
1	12,50	$\text{Ti}_{0,875}\text{Sn}_{0,125}\text{O}_2$	$\text{Sn}_{0,875}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_2$
2	25,00	$\text{Ti}_{0,750}\text{Sn}_{0,250}\text{O}_2$	$\text{Sn}_{0,750}\text{Ti}_{0,250}\text{O}_2$
3	37,50	$\text{Ti}_{0,625}\text{Sn}_{0,375}\text{O}_2$	$\text{Sn}_{0,625}\text{Ti}_{0,375}\text{O}_2$
4	50,00	$\text{Ti}_{0,500}\text{Sn}_{0,500}\text{O}_2$	$\text{Sn}_{0,500}\text{Ti}_{0,500}\text{O}_2$

Les structures dopées ont été optimisées en utilisant les mêmes paramètres que nous avons utilisés pour les matériaux non dopés. Les propriétés électroniques et optiques ont également été calculées à l'aide du fonctionnel HSE06, avec les mêmes fractions d'échange d'Hartree-Fock que nous avons utilisées pour les matériaux non dopés. Cependant, pour calculer la densité d'états de ces matériaux, nous avons réalisé des maillages respectifs de $7 \times 5 \times 3$ et $3 \times 7 \times 5$ points k de Monkhorst-Pack. Dans le cas des dopages, plutôt que de fournir une prédiction quantitative directe pour de faibles concentrations, nous étudions les tendances évolutives et les comportements limites de ces matériaux, ce qui nous permet de choisir délibérément des concentrations significatives allant de 12,5 à 50 %.

III.1.2 Propriétés structurales

La figure III-2 illustre la géométrie des mailles élémentaires respectives de TiO_2 , SnO_2 , $\text{Ti}_{0,875}\text{Sn}_{0,125}\text{O}_2$ et $\text{Ti}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_2$. Les valeurs des paramètres de mailles ainsi que leur volume sont compilés dans les tableaux III-2 et III-3. Nous avons remarqué que les SnO_2 non dopés et dopés au Ti se cristallisent dans la structure rutile du groupe d'espace $P4_2/mnm$. Le TiO_2 non dopé et le dopé se cristallisent dans la phase anatase. Nous avons constaté également que les paramètres de mailles varient légèrement avec l'incorporation des dopants. Cela s'explique par le fait que les rayons atomiques de Sn et de Ti sont différents. Lorsqu'un atome de Ti se substitue au Sn, il y a une expansion du réseau cristallin pour accueillir cet atome plus volumineux. Cette expansion augmente avec le dopage. À l'inverse, lorsqu'un atome de Sn a été remplacé par un atome de Ti, nous avons observé une compression du réseau cristallin. Dans les deux cas, les matériaux conservent leur phase initiale. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Peng et al ainsi que Su et al qui ont étudié les propriétés des matériaux SnO_2 et TiO_2 dopés respectivement par zirconium et cuivre à partir des calculs de la DFT [11], [12].

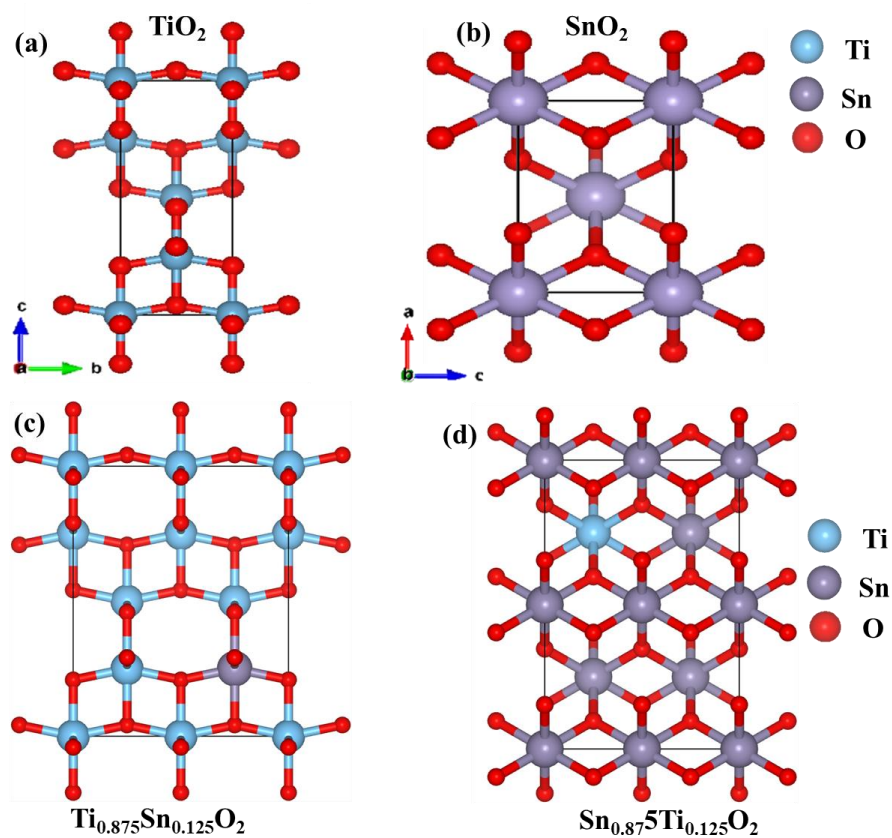


Figure III-2 : Structure cristalline des matériaux TiO_2 et SnO_2 déterminée par calcul *ab initio* : (a) TiO_2 , (b) SnO_2 , (c) TiO_x dopé au Sn (d) SnO_x dopé au Ti

Tableau III-2 : Paramètres de mailles des matériaux primitifs

Paramètres de mailles	TiO_2	SnO_2
a (Å)	3,801	4,804
b (Å)	3,801	4,804
c (Å)	9,543	3,234
V (Å ³)	137,838	74,654

Tableau III-3 : Paramètres de mailles déterminés par calcul ab initio après l'optimisation et le dopage de TiO_x par le Sn et SnO_x par le Ti

$\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$					$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$			
Concentrations	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0,000	3,801	7,601	9,543	275,66	9,608	4,804	6,467	298,54
0,125	3,823	7,628	9,762	284,68	9,561	4,784	6,407	293,08
0,250	3,840	7,701	9,895	292,62	9,500	4,770	6,344	287,45
0,375	3,856	7,753	10,073	301,17	9,441	4,750	6,285	281,89
0,500	3,868	7,822	10,225	309,37	9,380	4,735	6,221	276,31

III.1.3 Influence de la concentration du dopage sur la densité d'états, les structures des bandes d'énergie et les propriétés optiques

La figure III-3 illustre les densités d'états des bandes de valence et de conduction du SnO_2 non dopé et dopés par différents pourcentages de Ti. La contribution supérieure de la bande de valence, pour le SnO_2 non dopé, contient les états O2p avec une faible partie des états Sn5p. La partie inférieure de la bande de conduction provient essentiellement des états Sn5s et Sn5p. Lorsque le Sn se substitue au Ti, nous observons que les bandes s'élargissent. Cet élargissement est d'autant plus grand à mesure qu'on substitue des atomes de Sn jusqu'à une concentration de 37,5 %. Au-delà, nous observons une diminution des bandes. Cette différence entre les matériaux non dopés et dopés pourrait être attribuée à la fois à la compression du réseau cristallin et à l'apparition des orbitales 3d du Ti, qui sont plus énergétiques que les orbitales 5s du Sn.

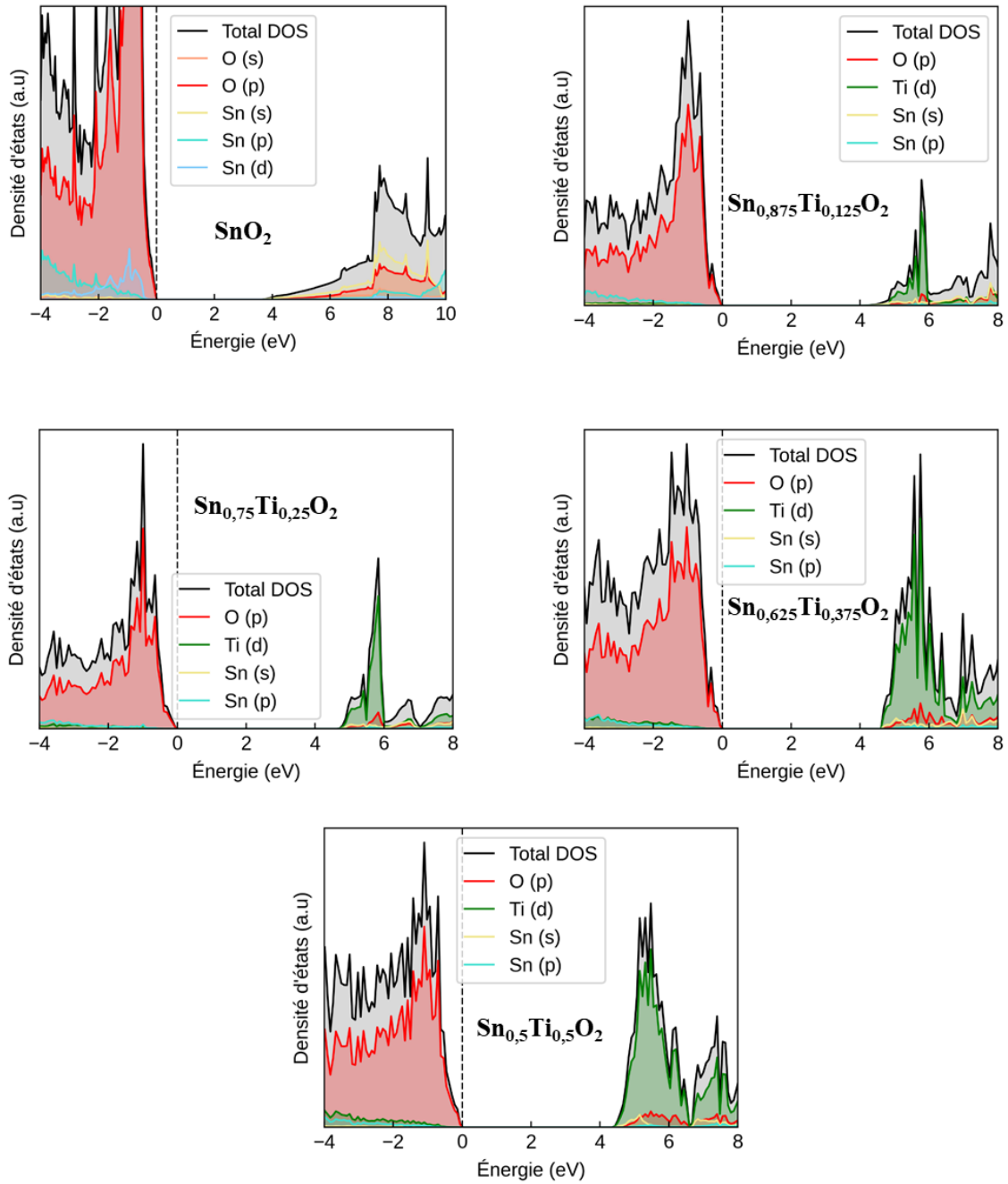


Figure III-3: Densité des états de SnO_2 et SnO_2 dopé au Ti simulée par la DFT

La figure III-4 présente la structure des bandes de valence (BV) et de conduction (BV) qui sont constituées des orbitales $\text{O } 2p^4$ et $\text{Sn } 4d^{10}5p^2$, pour des valeurs d'énergie comprise entre 4,2 et 8 eV, et l'état $\text{O}2p$ s'hybride avec les états de $\text{Sn } 5s$. Les valeurs précises de la bande interdite des matériaux non dopés et dopés indiquent une structure de bande directe, où le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) se situent au même point Γ dans la première zone de Brillouin. Dans le cas d'un dopage substitutionnel entre deux métaux, selon la taille des rayons ioniques, plusieurs considérations peuvent être faites pour expliquer la tendance du gap: Compression du réseau, dilatation du réseau et électronégativité des éléments. Dans le cas du dopage de SnO_2 par le Ti, la compression du réseau emporte.

Cependant, dans le cas du dopage de TiO_2 par le Sn, l'électronégativité l'emporte sur les autres effets du dopant.

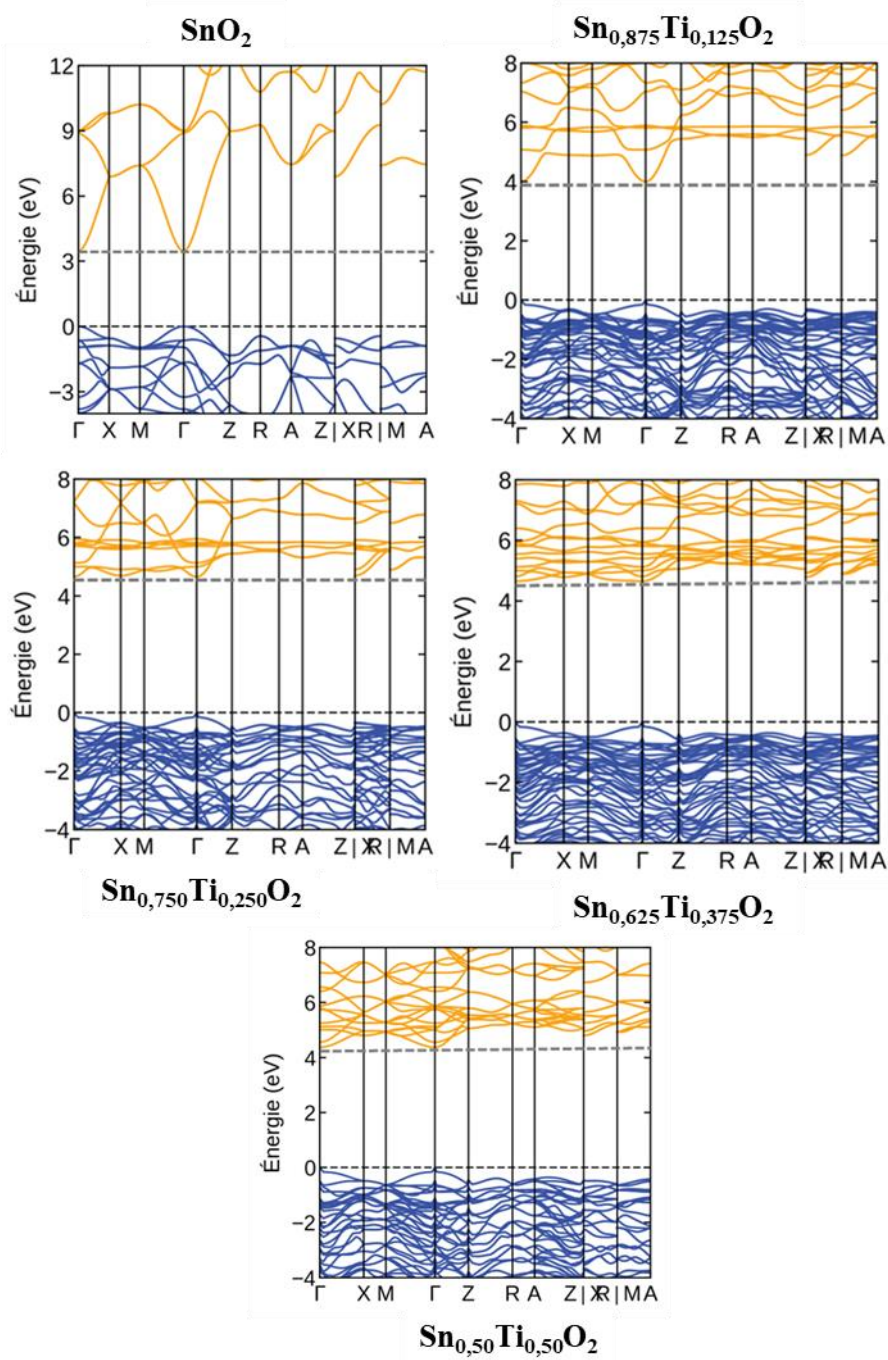


Figure III-4: Structure des bandes d'énergies de SnO_2 et SnO_2 dopé au Ti, simulées par la DFT.

III.1.4 Influence de la concentration du dopage sur les gaps

Les figures III-5a et b illustrent respectivement les densités totales d'états du TiO_2 non dopé et dopé par le Sn ainsi que les structures de bandes. La figure III-6 présente l'évolution des gaps optiques du SnO_2 et le TiO_2 en fonction du pourcentage de dopant incorporé. En effet, sur la figure III-5a, nous constatons que la BV reste au même niveau d'énergie et un déplacement de la BC (Ti 3d) vers des énergies plus élevées, donc une augmentation de la distance énergétique

entre BV et BC. Nous observons également cet écart énergétique sur la figure III-5b, qui montre que le gap augmente. Ces structures de bandes montrent que les transitions électroniques entre la BV et la BC se font de manière directe, puisque le point Γ , qui correspond au maximum de la BV, se trouve également au minimum de la BC. Nos simulations montrent que l'énergie de la bande interdite est de 3,19 eV, soit en accord avec la valeur expérimentale déterminée pour le TiO_2 non dopé [13].

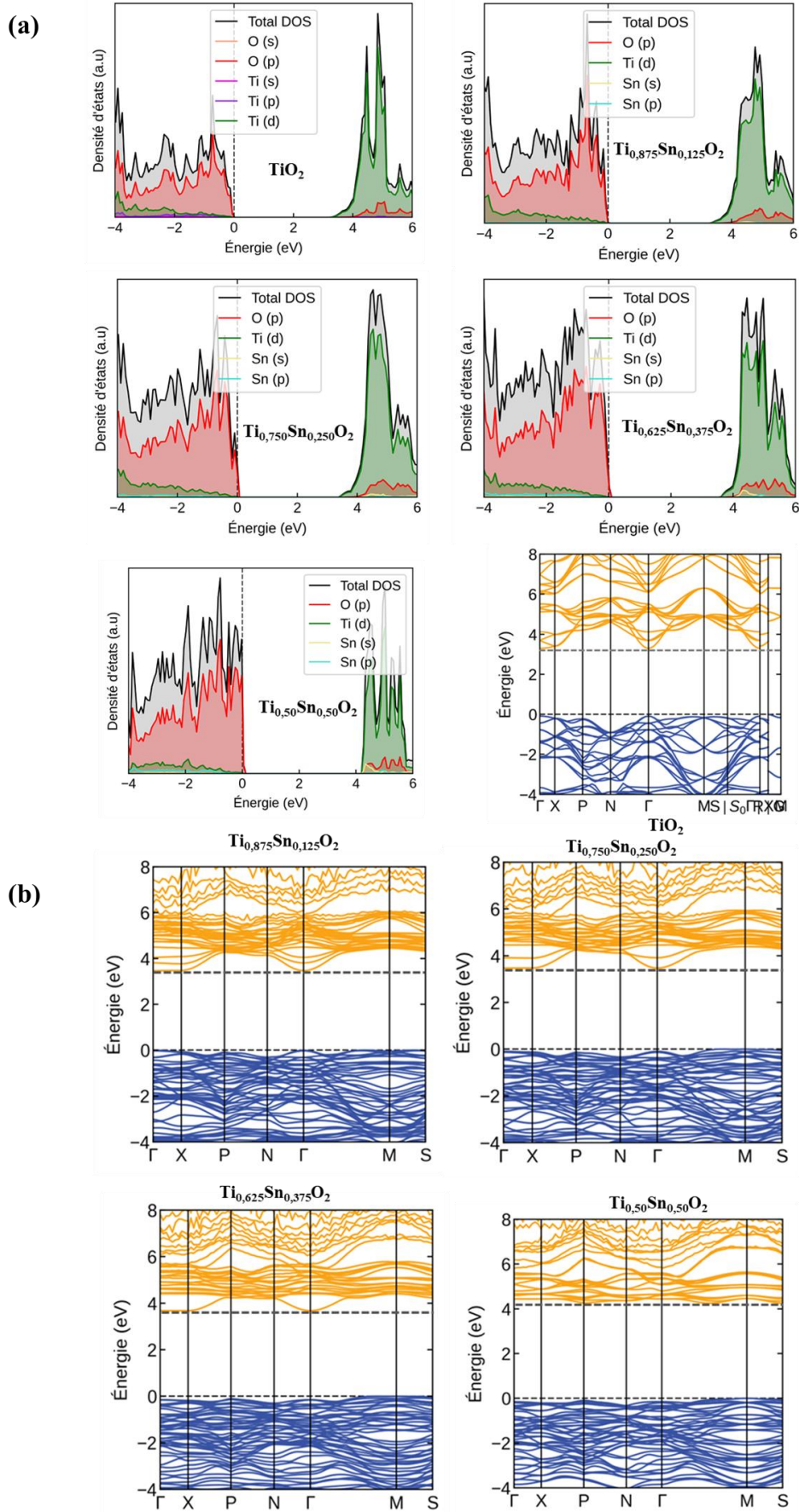


Figure III-5: Densité d'états et structure de bandes du TiO_2 dopé au Sn simulés par la DFT.

Sur le graphique III-6, on observe que la substitution du Sn par le Ti induit une augmentation des gaps pour des pourcentages atomiques allant de 12,5 à 37,5 %. Comme nous l'avons expliqué précédemment, on attribue cette augmentation à la compression du réseau cristallin de SnO_2 , en raison de la différence de rayon atomique entre le Ti et le Sn. En effet, puisque les paramètres de mailles diminuent, les électrons de valence deviennent plus liés et donc augmentent l'énergie de la bande interdite. Cependant, au-delà de 37,5 %, le gap diminue, ce qui peut être attribué plutôt à une dilatation du réseau pour ces pourcentages supérieurs. Cette réduction de l'énergie des bandes interdites a été également observée pour le dopage du TiO_2 par l'argent et par l'or [14]. Les valeurs des gaps que nous avons déterminées pour les dopages du TiO_2 par le Sn, ainsi que pour le dopage du SnO_2 par le Ti, sont listées au tableau III-4.

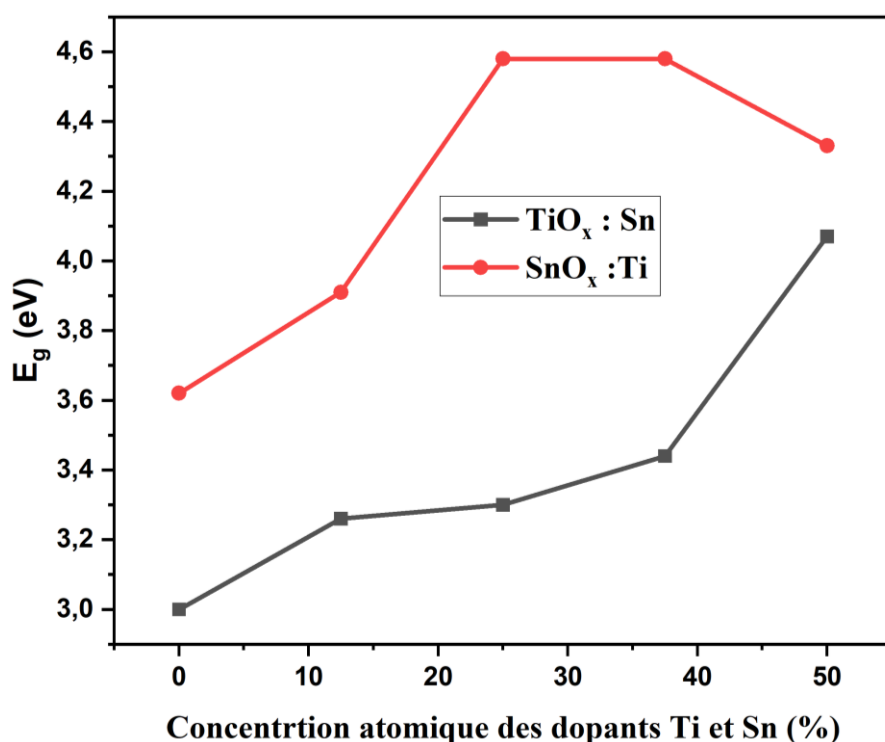


Figure III-6 : Évolution des gaps optiques des matériaux TiO_x et SnO_x en fonction de la variation de la concentration respective de Sn et Ti.

Tableau III-4 : Évolution des gaps optiques en fonction de la concentration atomique des dopants

Concentration atomique des dopants	$\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	E_g (eV)	$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$	E_g (eV)
0	TiO_2	3, 19	SnO_2	3,62
12,5	$\text{Ti}_{0,875}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_2$	3,26	$\text{Sn}_{0,875}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_2$	3,91
25	$\text{Ti}_{0,750}\text{Sn}_{0,250}\text{O}_2$	3,30	$\text{Sn}_{0,750}\text{Ti}_{0,250}\text{O}_2$	4,58
37,5	$\text{Ti}_{0,625}\text{Sn}_{0,375}\text{O}_2$	3,44	$\text{Sn}_{0,625}\text{Ti}_{0,375}\text{O}_2$	4,58
50	$\text{Ti}_{0,500}\text{Sn}_{0,500}\text{O}_2$	4,07	$\text{Sn}_{0,500}\text{Ti}_{0,500}\text{O}_2$	4,33

III.1.5 Propriétés électriques et masses effectives

L'influence du dopage sur les propriétés électriques a été analysé en déterminant la masse effective des électrons des différents matériaux. Sur les figures III-4 et III-5b, nous observons qu'avec le dopage, il y a des courbures de bandes et les maximums des bandes de valences ainsi que les minimums des bandes de conduction sont plus dispersés. Ces courbures de bandes ainsi que cette dispersion traduisent une diminution des masses effectives [15]. On observe également que cette dispersion est plus prononcée pour le dopage du TiO_2 au Sn (figure III-5b). Les masses effectives des électrons et des trous pour le $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ainsi que le $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ont été déterminées en utilisant la relation $m^* = \pm \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$, avec E, l'énergie d'un électron ou d'un trou, et k, le vecteur d'onde dans les bandes de valence et de conduction. Dans le cas du $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, nous avons trouvé que la masse effective des électrons diminue de 3,5 à 0,7 lorsque x varie de 0 à 37,5 %. Et dans le cas du $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, elles diminuent de 1,35 à 0,72. Ces informations confirment bien les courbures des bandes ainsi que la dispersion observée. Ces résultats sont cohérents à l'étude de Pen et al. sur le $\text{Zr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ [15]. En effet, cette diminution des masses effective, notamment dans le cas du $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, aura un impact considérable sur la mobilité des porteurs de charges dans ces films qui augmente avec la diminution de la masse effective. Donc, ces résultats montrent que le dopage du TiO_2 par le Sn et le SnO_2 par le Ti améliore les propriétés conductrices de ces matériaux. Ces informations sont très prometteuses quant à l'utilisation de ces matériaux en tant que transporteurs d'électrons dans les structures pérovskites.

III.1.6 Absorption et réflectivité des matériaux TiO_2 et SnO_2

Les propriétés d'absorption et de réflexion sont cruciales pour appliquer ces matériaux en tant qu'ETL. Ces propriétés nous ont permis de relier les structures électroniques aux comportements de ces matériaux face à un rayonnement électromagnétique. Nous avons calculé les constantes diélectriques, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption qui permettent de comprendre respectivement leur interaction avec la lumière et leurs capacités à absorber ou transmettre la lumière à l'absorbeur de pérovskite. Les composantes réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour le TiO_2 , SnO_2 non dopés et dopés sont représentées sur la figure III-7. Elles traduisent respectivement leur comportement dispersif et absorbant. Nous observons une diminution significative de l'absorbance optique dans toute la région de l'UV-Visible avec l'ajout des impuretés par substitutions. Pour des énergies de photons allant de 0 à 3 eV, ces transitions entraînent une faible partie imaginaire de $\varepsilon_2(\omega)$. Des observations similaires ont été faites par Soussi et al qui ont dopé le SnO_2 par l'aluminium et trouvé une amélioration significative de la transmittance [13].

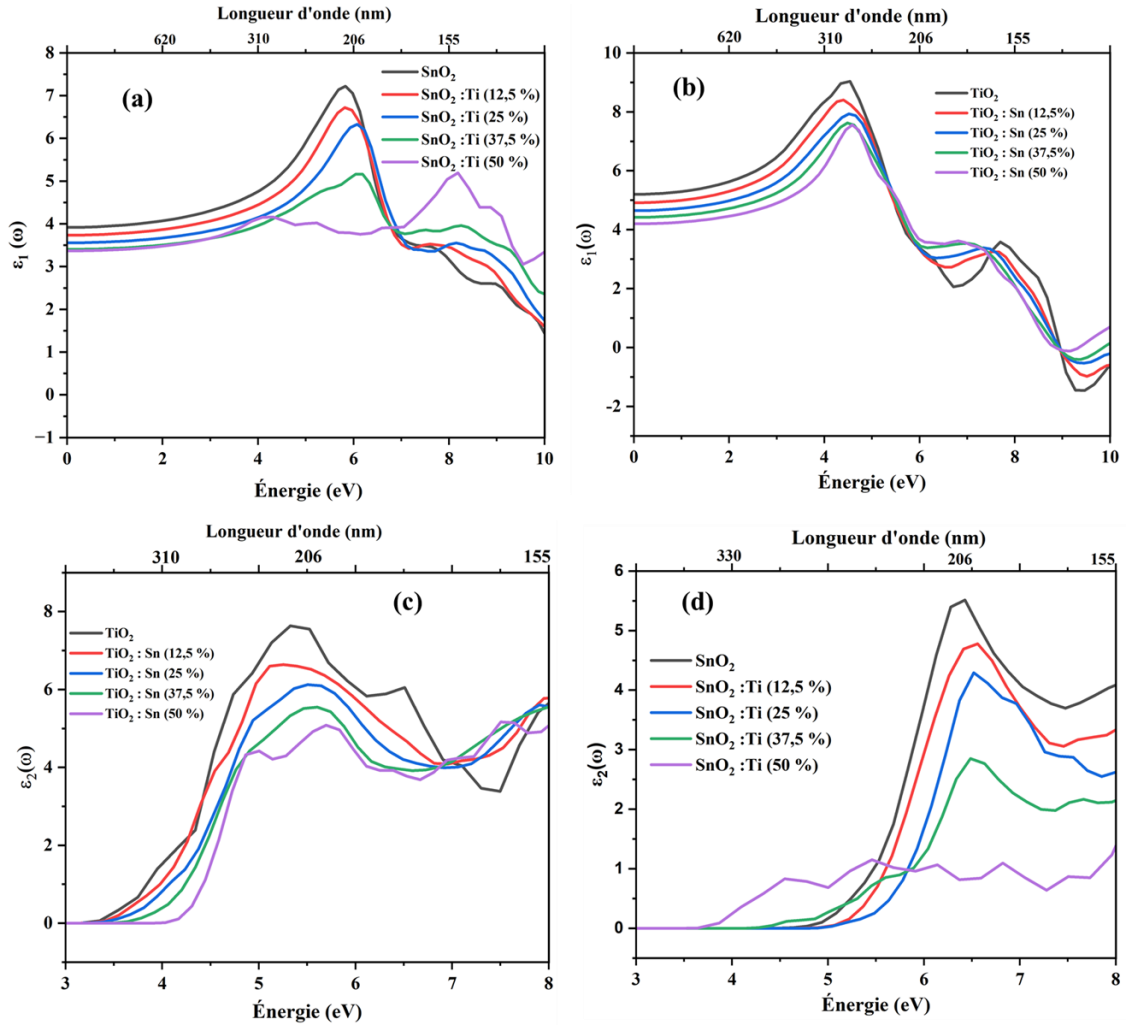


Figure III-7 : Évolution des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction du pourcentage de dopant incorporé dans la matrice. $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ représentent respectivement les parties réelle (absorption) et imaginaire (dispersion) de la fonction diélectrique.

La figure III-8 présente les spectres d'absorption et d'indices de réfraction. Nous observons que, pour le $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, ces caractéristiques d'absorption résultent des transitions entre les états $\text{O}2p$ de la bande de valence (VB) et les états $\text{Ti } 3d$ de la bande de conduction (CB). Nous observons que ces matériaux absorbent très peu dans la région UV-Visible, ce qui suggère que ces échantillons seront performants comme ETL dans les structures pérovskites régulières n-i-p, où une forte transmittance est nécessaire.

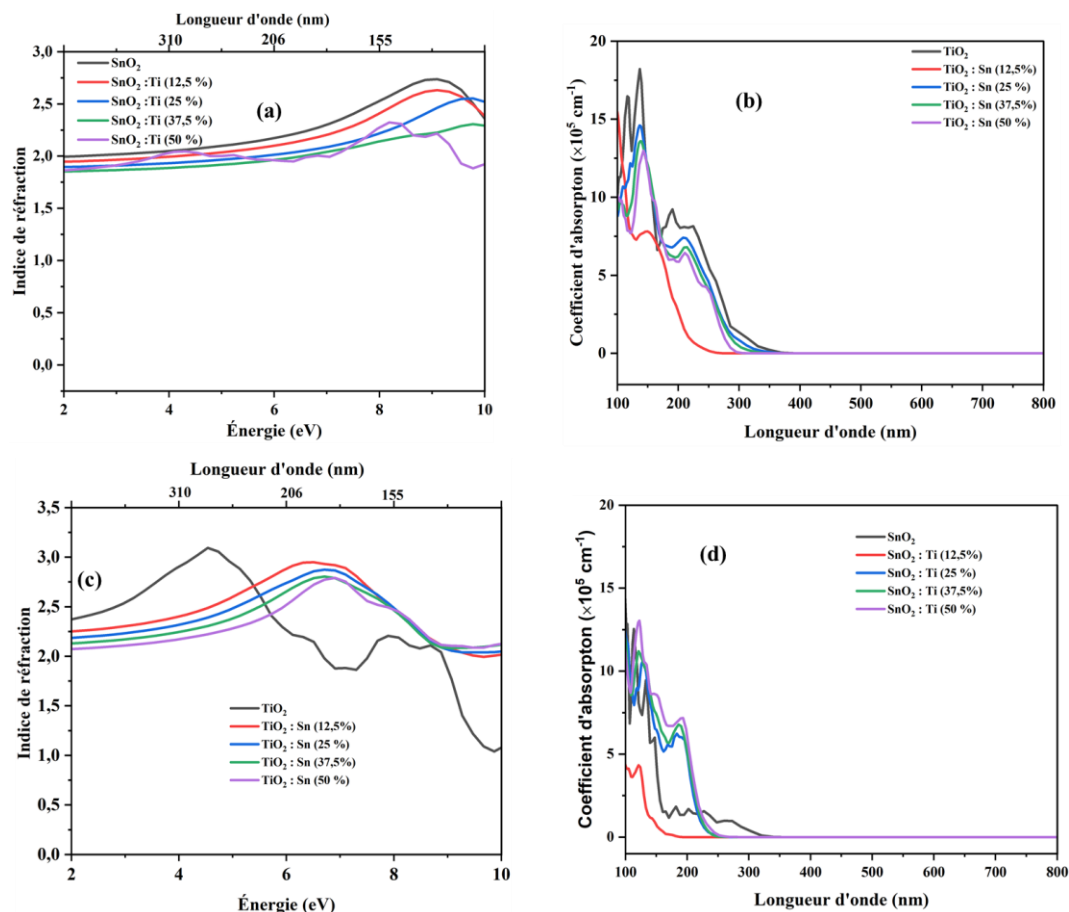


Figure III-8 : Spectres d'absorption et indice de réfraction des matériaux $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ et $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, (a, c) indice de réfraction ; (b, d) coefficient d'absorption

Tableau III-5 : Résumé des propriétés optiques des matériaux $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ et $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ déterminées par calculs ab initio

$\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$				$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$		
Concentration	Constante diélectrique	Réflectance	Indice de réfraction	Constante diélectrique	Réflectance	Indice de réfraction
0	5,0	0,152	2,28	3,37	0,087	1,83
12,5	4,91	0,143	2,22	3,40	0,088	1,84
25	4,65	0,134	2,16	3,56	0,094	1,89
37,5	4,43	0,126	2,10	3,73	0,101	1,93
50	4,20	0,118	2,05	3,92	0,108	1,98

Dans cette partie, nous avons étudié par simulation numérique (calcul ab initio) les propriétés structurales, optiques et électroniques des matériaux TiO_2 et SnO_2 dopés respectivement par Sn et Ti en vue de leur utilisation comme couches de transport d'électrons dans les cellules à base de pérovskite. Les résultats ont montré que ces dopages améliorent les propriétés optiques. En

particulier, le gap du TiO_2 augmente de 3,19 à 3,44 eV lorsque la concentration de Sn varie de 0 à 37,5 %. Pour le dopage du SnO_2 , le gap évolue de 3,6 à 4,58 eV, lorsque la concentration de Sn varie de 0 à 50 %. Cette augmentation plus marquée dans le dernier cas est attribuée à la plus forte électronégativité du Sn par rapport à celle du Ti. Dans le premier cas, l'amélioration est due à une compression du réseau cristallin de SnO_2 qui engendre une couche de valence dans laquelle les électrons deviennent liés. Ces propriétés seront considérées dans la partie suivante pour optimiser une structure pérovskite.

III.2 Optimisation d'une structure FTO/ETL/Pvk/HTL/BCM en utilisant SCAPS-1D

III.2.1 Données d'entrée des simulations et alignement des bandes d'énergies

Dans cette section, nous allons modéliser une cellule solaire pérovskite régulière de type n-i-p (FTO/ETL/AL/HTL/BCM), où la couche active est le FAPbI_3 (c'est-à-dire iodure de formamidinium et de plomb, l'un des premiers matériaux en pérovskite utilisés dans les cellules solaires en pérovskite, encore largement exploré), l'ETL est le TiO_2 et l'HTL est le spiro-OMeTAD. Le contact métallique arrière (BCM) a été optimisé. La figure III-9 présente, l'empilement de la structure et l'alignement des bandes d'énergie. Toutes les simulations ont été réalisées dans les conditions de test standard (STC), c'est-à-dire pour un coefficient de masse d'air de 1,5 (AM1,5), une puissance incidente de 100 mW/cm^2 et une température de 300 K. Les interfaces FTO/ETL et HTL/BCM ont été considérées comme des contacts ohmiques. L'effet des résistances série et parallèle a également été introduit dans les simulations, en fixant les valeurs respectivement à 2Ω et $10^4 \Omega/\text{cm}^2$ pour le modèle non optimisé. Les paramètres étudiés pour le contact arrière et avant ainsi que ceux des différentes couches sont respectivement répertoriés et compilés dans les tableaux III-5 et III-6. De nombreux chercheurs ont rapporté des valeurs similaires dans la littérature [17], [18], [19], [20]. Le spectre d'absorption de la pérovskite a été modélisé en important le fichier contenant les données expérimentales de FAPbI_3 intégré dans SCAPS-1D, pour des longueurs d'onde comprises entre 305 et 4045 nm, ce qui correspond à des coefficients d'absorption α allant de 10^3 à 10^5 cm^{-1} . Les propriétés des ETL, en particulier les propriétés optiques, ont été déterminées par les calculs DFT.

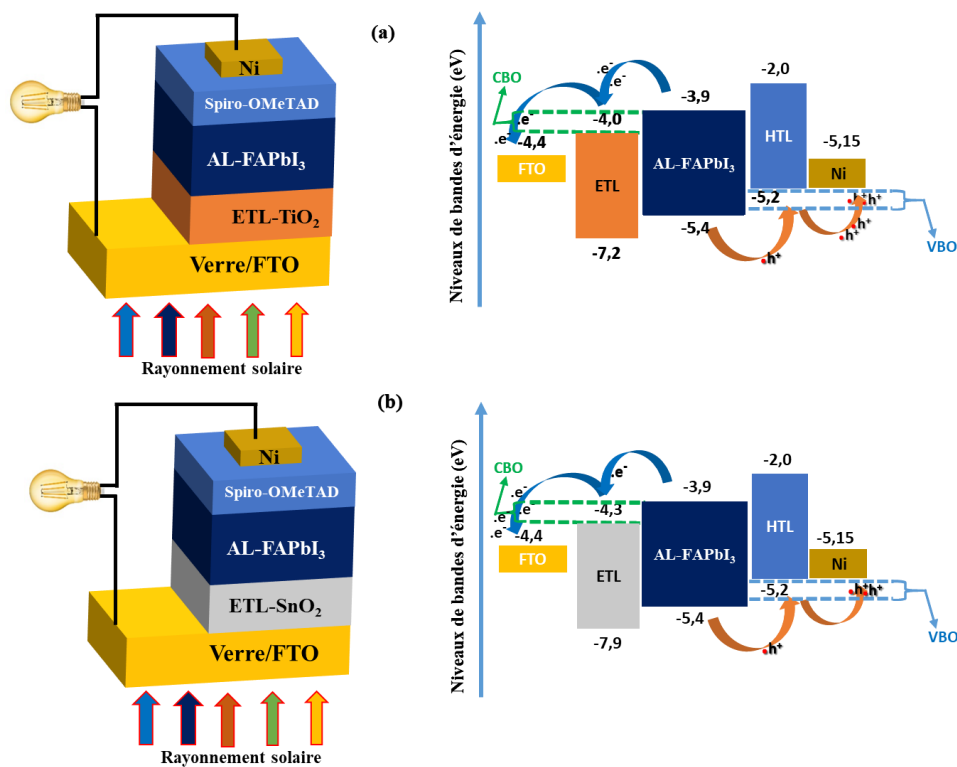


Figure III-9 : Géométries des empilements et diagrammes des bandes d'énergies des cellules simulées: (a) FTO/TiO₂/FAPbI₃/HTL/Ni ; (b) FTO/SnO₂/ FAPbI₃/HTL/Ni.

Pour extraire de manière efficace les porteurs de charges photo-crées dans la pérovskite, le minimum de la bande de valence de l'absorbeur doit être légèrement supérieur à celui de l'ETL. Par ailleurs, son maximum de la bande de valence doit être inférieur à celui de l'HTL, afin de faciliter et d'accélérer le transport des trous vers le contact métallique. Ces décalages de bandes ont des impacts considérables sur les performances de la cellule. La figure III-10 illustre le diagramme de la structure des bandes d'énergies et les niveaux de Fermi des différentes couches de la cellule.

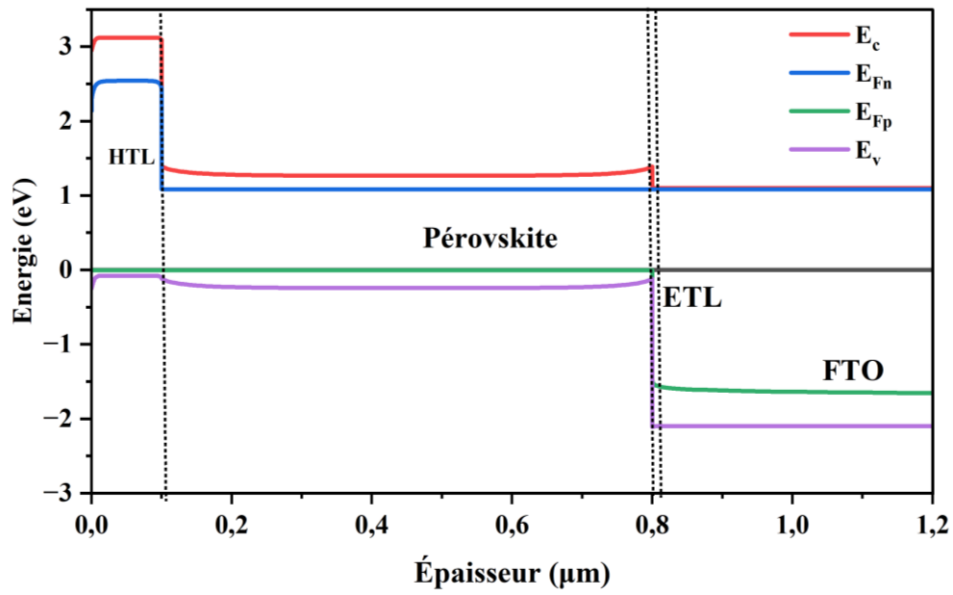


Figure III-10 : Structure de bandes d'énergies des différentes couches

III-6 : Paramètres des contacts arrière et avant utilisés dans SCAP-1D.

Paramètres	Contact arrière	Contact avant
Vitesse de recombinaison de surface des électrons (cm/s)	1E5	1E7
Vitesse de recombinaison de surface des trous (cm/s)	1E7	1E5
Fonction de travail du métal (eV)	5,15	4,4
Hauteur de la barrière des porteurs majoritaires par rapport à E_f (eV)	0,15	0,4
Hauteur de barrière des porteurs minoritaires par rapport à E_v (eV)	0,093	0,45

Tableau III-7 : Paramètres de simulations des différents matériaux, servant de données d'entrée

Matériau	FTO	(TiO ₂ , SnO ₂)	FAPbI ₃	spiro-OMeTAD
Épaisseur (nm)	500	40-140	300-1200	100
Gap (eV)	3,5	3,2 - 4,5	1,5-1,55	3,2
Affinité «e ⁻ » (eV)	4,4	4	3,9	2
Diélectrique	9	9	6,5	3
Densité d'état BV (cm ⁻³)	2E18	2,2E17-1E21	2,2E18	2,2E18
Densité d'états (BV)	1E19	1,8E19	1E19	1,8E19
Vitesse thermique des électrons (cm/s)	1E7	1E7	1E7	1E7
Vitesse thermique des (cm/s)	1E7	1E7	1E7	1E7
Mobilité «e ⁻ (cm ² /Vs) »	20	20	20	1E-4
Mobilité «trous (cm ² /Vs) »	10	10	2	1E-4
Densité N _D (cm ⁻³)	2E19	1E18	1E13	-----
Densité N _A (cm ⁻³)	-----	-----	-----	2E19
Densité N _t (cm ⁻³)	1E14	1E15	2,5E13	2,5E15

III.3 Résultats et discussion

Avant d'analyser l'effet de l'ETL, nous avons optimisé la structure pour le métal de contact arrière (BCM, Back Contact Metal) et l'épaisseur de la pérovskite. Les sections suivantes présentent ces principales optimisations.

III.3.1 Optimisation de l'épaisseur de la couche active

L'optimisation de l'épaisseur est essentielle pour maximiser la densité de courant tout en maintenant un équilibre entre l'absorption de lumière et la génération de porteurs de charges. La figure III-11 illustre les performances simulées de la cellule en faisant varier l'épaisseur de la couche active de FAPbI₃ de 200 à 1200 nm. Nous avons constaté que l'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur fait chuter d'environ 100 mV la tension en circuit-ouvert (V_{oc}) et entraîne une augmentation importante de la densité de courant, qui varie de 18,23 à 27,45 mA/cm². Cependant, cette augmentation est plus prononcée pour des épaisseurs comprises entre

300 et 700 nm. Ce comportement correspond bien à nos attentes, indiquant que la capacité d'absorption de la couche active s'améliore dans cette plage, sans entraîner des pertes significatives dues à la recombinaison des porteurs. Contrairement à la densité de courant, lorsque l'épaisseur de la couche active varie de 200 à 1200 nm, le FF diminue d'environ 10 %. Cela indiquerait une augmentation de la résistance série de la cellule due à une extraction moins efficace des porteurs de charge aux interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL. Le rendement de la cellule a suivi une tendance similaire à celle observée pour la densité de courant, avec une augmentation plus prononcée entre 300 et 600 nm, atteignant un profil constant entre 700 et 800 nm. Pour les valeurs supérieures à 800 nm, le PCE diminue d'environ 1 %. Des résultats et des tendances identiques ont été rapportés dans la littérature pour des configurations FTO/ETL/MAPbI₃/NiO_x/Au, utilisant divers ETL et HTL [21].

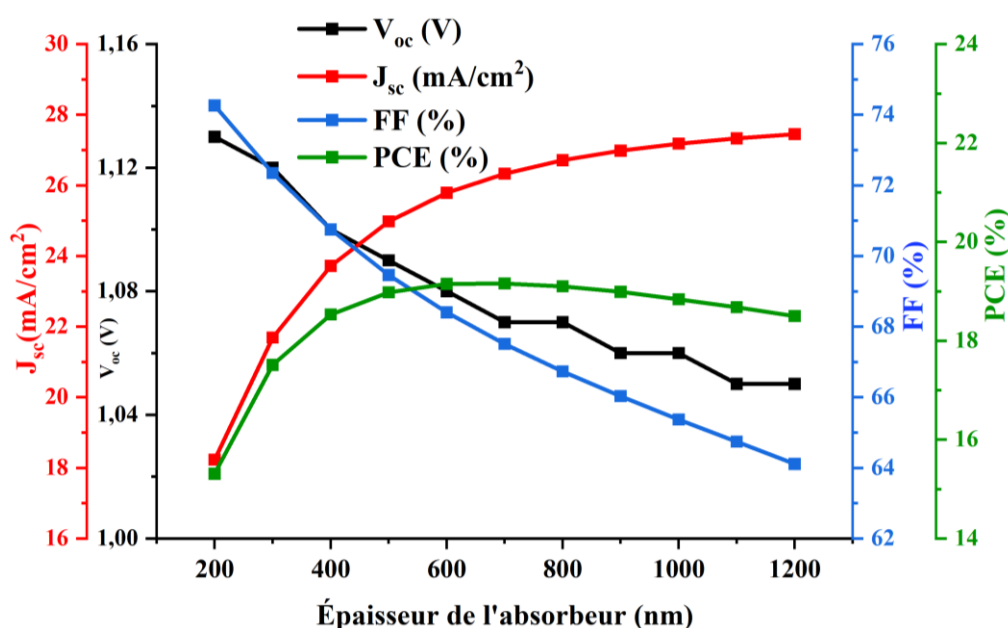


Figure III-11 : Influence de l'épaisseur de l'absorbeur sur les principaux indicateurs de performance d'une cellule solaire FTO/ETL/AL/HTL/BCM : (a) Courbe de courant-tension (J-V) ; (b) Facteur de forme (FF) et efficacité de conversion (PCE). Les épaisseurs des ETL et HTL ont été respectivement fixées à 50 et 100 nm.

III.3.2 Effet de la densité totale des défauts dans l'absorbeur sur la longueur de diffusion et la durée de vie des porteurs

La durée de vie des porteurs de charge et la longueur de diffusion influencent directement le rendement de conversion énergétique d'une cellule solaire. Plus les valeurs de ces paramètres sont élevées, plus grande est la probabilité pour que les porteurs de charge fournissent un travail utile. Pour analyser l'impact de la densité totale (N_t) des défauts de l'absorbeur sur les performances photovoltaïques de la cellule, nous avons fait varier N_t de 10^{10} à 10^{16} cm⁻³. La figure III-12 présente l'influence de ces paramètres sur la durée de vie et la longueur de diffusion des porteurs. Nous avons constaté qu'avec l'augmentation des défauts, la durée de vie moyenne et la longueur de diffusion des porteurs diminuent rapidement. Cette diminution entraîne également une diminution des performances photovoltaïques. En effet, pour la suite de nos simulations, la valeur N_t de la pérovskite a été fixée à 10^{14} cm⁻³, correspondant

respectivement à des longueurs de diffusion $L_n=2,6 \mu\text{m}$ et $L_p=2,3 \mu\text{m}$ pour une durée de vie de 10^3 ns .

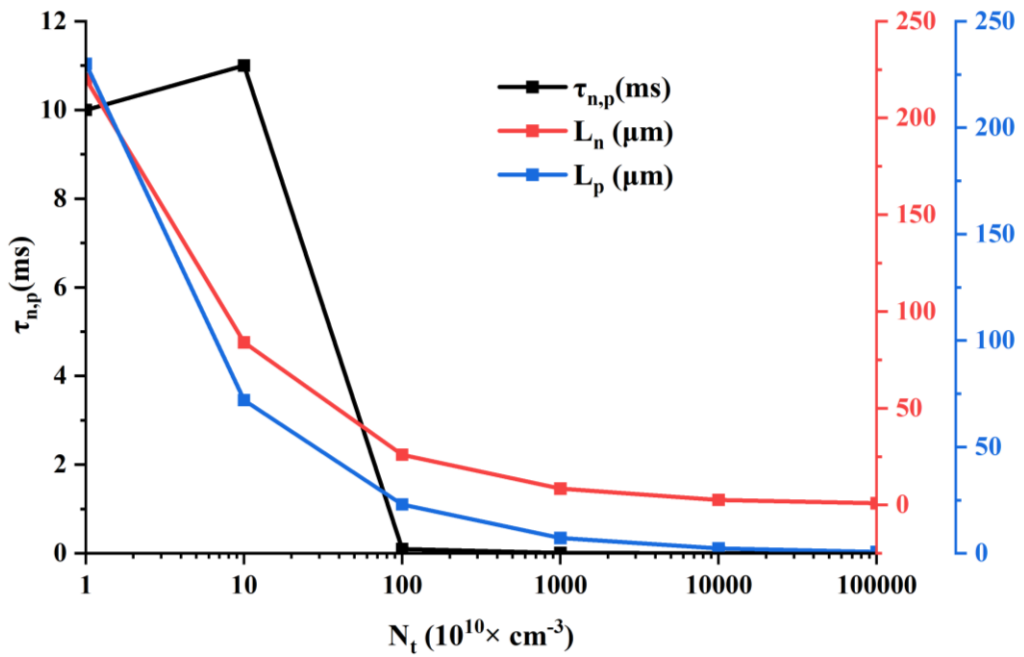


Figure III-12 : Effet de la densité totale des défauts de l'absorbeur sur la durée de vie et la longueur de diffusion des porteurs.

III.3.3 Optimisation du métal de contact arrière

Dans une structure pérovskite, le métal de contact arrière joue un rôle essentiel, car il peut accumuler des charges à la cathode, affectant ainsi le FF et le V_{oc} [17]. Nous avons simulé les performances de la configuration FTO/ETL/AL/HTL/BCM en utilisant des métaux nobles (Au, Pt) et non nobles (Ni, Cu, Cr) comme contact arrière. Le tableau III-8 présente un résumé des principaux paramètres PV, à savoir J_{sc} , V_{oc} , FF et PCE. Les meilleurs paramètres de performance de la structure ont été obtenus respectivement pour le platine, le nickel (Ni), l'or (Au), qui possèdent les fonctions de travail les plus élevées. En revanche, la simulation n'a pas convergé pour le chrome, ce que nous avons interprété comme un mauvais contact entre le spiro-OMeTAD et le chrome. Pour le cuivre (Cu), sa faible fonction de travail suggère un mauvais alignement de bandes par rapport à l'HOMO (High occupied molecular orbital) du spiro-OMeTAD, ce qui crée probablement une barrière pour les trous et expliquerait la diminution du V_{oc} , du FF et de l'efficacité de conversion de la cellule.

Tableau III-8 : Performance de la cellule FTO/ETL/AL/HTL/BCM en fonction de la nature du métal utilisé comme contact arrière.

BCM	Fonction de travail (eV)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Pt	5,6	1,089	25,79	71,64	20,12
Au	5,10	1,07	25,79	65,6	18,14
Ni	5,15	1,08	25,79	68,40	19,15
Cu	4,65	0,658	25,75	48,2	8,17

Comparativement, la cellule simulée avec du Pt présente un rendement légèrement plus élevé, que celles avec de l'or et du Ni qui ont montré des indicateurs de performance presque similaires en termes V_{oc} , FF et de PCE. Cela suggère que les métaux ayant une fonction de travail comprise entre 5,7 et 5,1 eV semblent plus appropriés pour cette structure pérovskite. Nous avons également observé une densité de courant qui n'est pas affectée par le choix du métal de contact arrière (BCM). Compte tenu du coût élevé et de la rareté du platine et de l'or, nous avons choisi le nickel comme métal de contact arrière pour la suite de nos de simulations. De plus, l'or présente d'autres inconvénients liés à une dégradation accélérée des cellules solaires à base de pérovskite [22]. La tendance observée pour les BCM, comme le Pt et le Ni soutient davantage les résultats obtenus par Deepthi et al., dont les investigations ont montré que, pour des cellules pérovskites à couche active de MAPbI₃ et des transporteurs de charges inorganiques, le rendement reste constant pour tous les BCM avec une fonction de travail supérieure à 5,1 eV [23]. La figure III-13 illustre l'évolution de la courbe de densité de courant et de tension pour les différents BCM simulés.

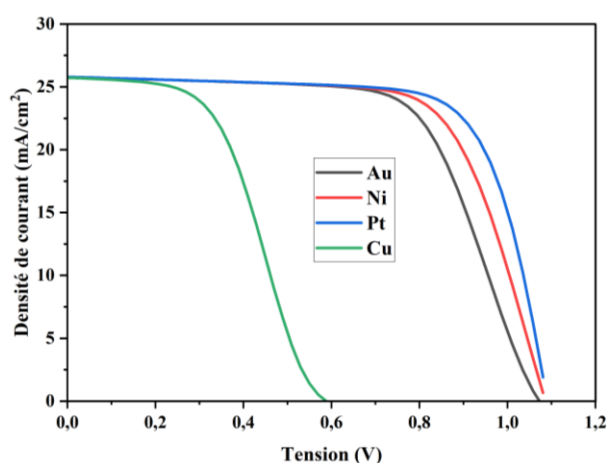


Figure III-13 : Évolution des courbes courant-tension pour les différents contacts métalliques arrière qui ont été simulés.

III.4 Influences des propriétés de l'ETL sur les performances de la cellule

III.4.1 Effet de la densité totale des défauts (N_t) aux interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL

La densité totale des défauts est un indicateur de l'alignement des bandes d'énergies entre la pérovskite et les couches de transport de charges. En effet, elle peut directement affecter les performances de la cellule à travers les pertes par recombinaison non radiative. La figure III-14 illustre l'impact de la densité totale des défauts (N_t) aux interfaces ETL/Pvk sur les performances de la cellule. En maintenant tous les autres paramètres constants, nous avons varié N_t de 10^{10} à 10^{15} cm^{-2} . Ces valeurs correspondent à celles mesurées et rapportées dans la littérature [18], [24], [25]. Comme le montre la figure III-14, le V_{oc} et le FF sont très sensibles à N_t , tandis que la densité de courant reste constante (sauf pour des valeurs de N_t très élevées). Le V_{oc} diminue significativement, passant de 1,077 V à 0,89 V. Cette diminution pourrait être due à la formation d'une barrière d'énergie à l'interface ETL/Pvk pour des valeurs supérieures à 10^{11} cm^{-3} . Cette barrière induirait une accumulation de charges, augmentant ainsi le courant de saturation inverse et diminue le V_{oc} . Le FF montre également une dépendance de N_t pour des valeurs comprises entre 10^{13} à 10^{15} cm^{-2} , passant de 70,27 à 64,17 %. L'augmentation des défauts aux interfaces entraîne souvent une augmentation de la résistance de contact entre la couche active et les transporteurs d'électrons et de trous, ce qui conduit généralement à une diminution du FF. Ainsi, la dépendance du FF de N_t peut être attribuée à la création de centres de recombinaison pour les porteurs de charge ou à une augmentation de la résistance série de la cellule, qui peuvent tous deux contribuer à la réduction du FF. Ces résultats sont en concordance avec d'autres études dans lesquelles le TiO_2 et le spiro-OMeTAD ont été utilisés en tant que couches transporteurs d'électrons et de trous. Des observations similaires ont été faites pour la variation des N_t à l'interface HTL/Pvk.

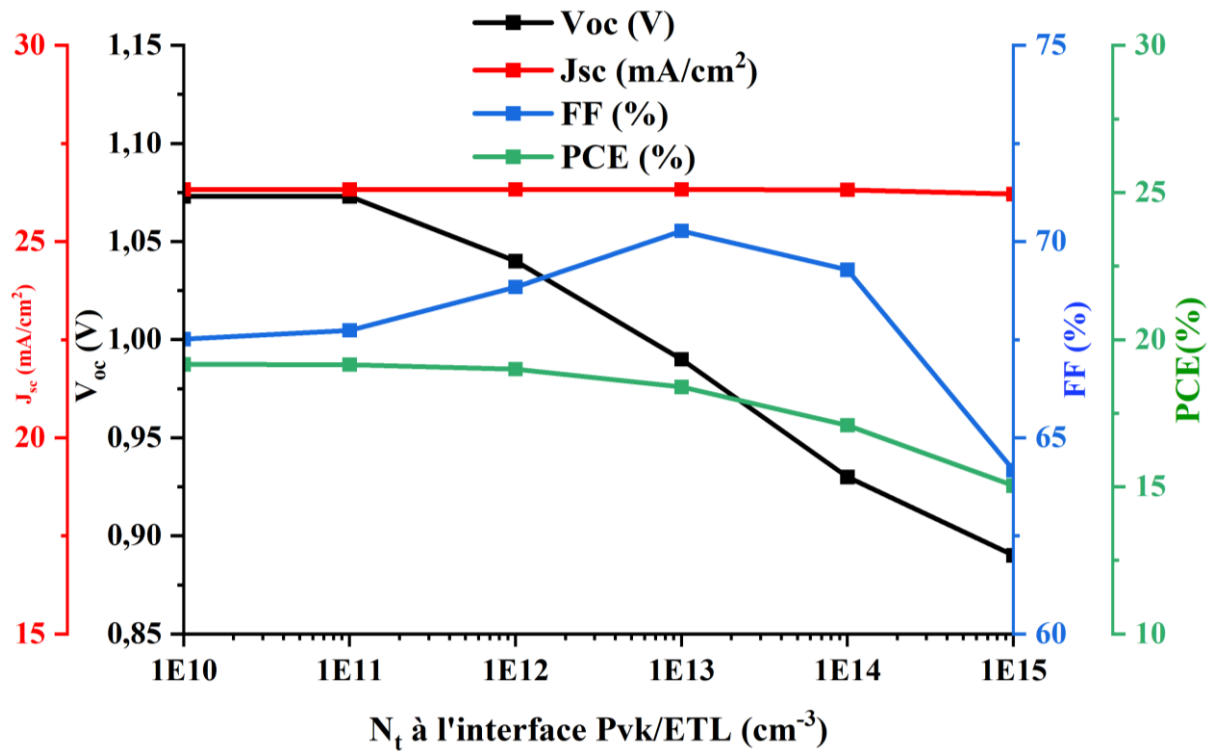


Figure III-14 : Effet de la densité totale des défauts à l'interface ETL/Pvk sur les performances de la cellule .

III.4.2 Effet de l'épaisseur de l'ETL

Pour étudier l'impact de l'ETL, nous l'avons varié de 40 à 140 nm. La figure III-15 présente la variation des paramètres PV en fonction de l'épaisseur. Nous observons que l'épaisseur de l'ETL n'affecte pas significativement les performances PV pour la plage de valeur explorée. En effet, un ETL trop épais peut avoir un impact négatif sur la collecte des porteurs par le matériau absorbeur. Et parallèlement, si elle est trop mince, cela pourrait engendrer beaucoup de pertes, puisque les électrons peuvent se recombiner plus facilement avec les trous de l'absorbeur. En plus, cela pourrait créer un contact direct entre l'électrode et la pérovskite, ce qui entraînerait non seulement des pertes par recombinaison, mais aussi par hystérésis. Par conséquent, l'épaisseur optimale de l'ETL a été fixée à 100 nm, compte tenu de son influence sur chaque paramètre.

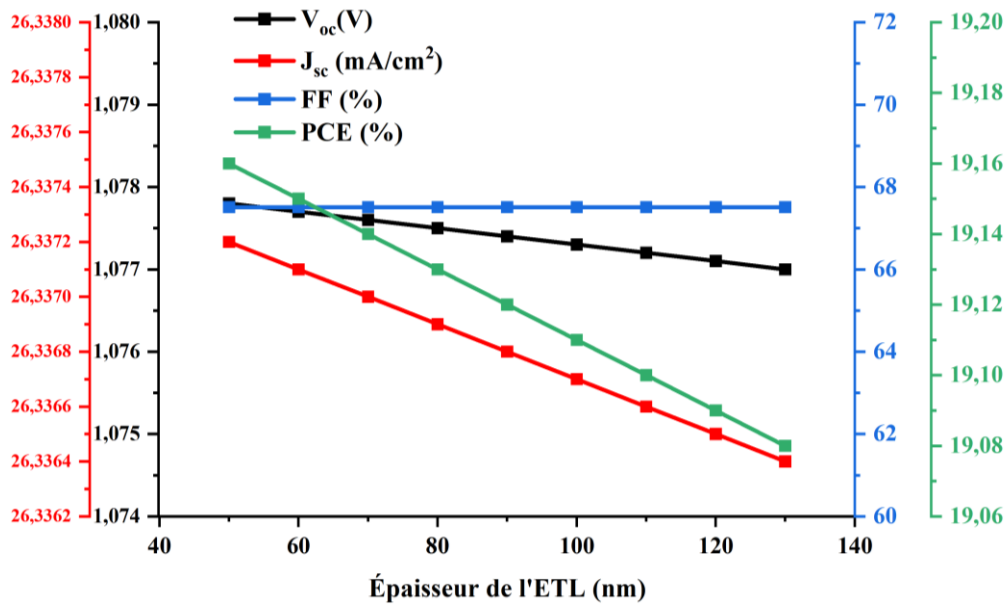


Figure III-15 : Effet de l'épaisseur de l'ETL sur les performances de la cellule

III.4.3 Effet de la densité des donneurs de l'ETL

La figure III-16 illustre l'effet de la variation de la densité des donneurs (N_D) de l'ETL sur les paramètres PV, pour des valeurs comprises entre 10^{15} à 10^{20} cm⁻³. Nous observons une augmentation progressive du V_{oc} , du FF et de l'efficacité de conversion de la cellule à mesure que la densité des donneurs de l'ETL augmente. Ces améliorations sont principalement dues à une diminution de la recombinaison des porteurs de charges aux interfaces. En effet, la diminution des défauts de type donneurs dans l'ETL qui servent de centres de recombinaison non radiatifs, réduisent la séparation des niveaux de Fermi et améliorent ainsi le V_{oc} . En ce qui concerne l'amélioration du FF, elle peut être attribuée à une baisse de la résistance série de la cellule. En effet, en augmentant la conductivité de l'ETL, sa résistance diminue, ce qui entraîne une réduction de la résistance série. Ces améliorations, bien qu'elles soient subtiles dans le cas du V_{oc} , soulignent la sensibilité du V_{oc} et du FF aux pertes par recombinaisons dues à l'ETL et de l'importance de le doper.

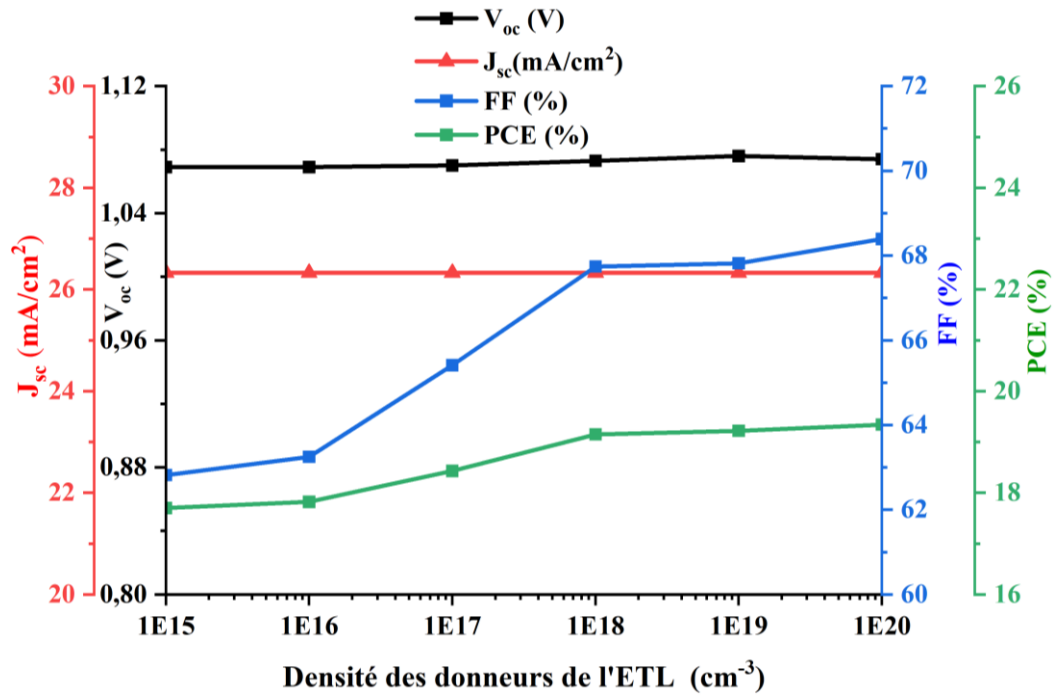


Figure III-16 : Effet des variations de la densité des donneurs de l'ETL sur le V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE

III.4.4 Effet de la section efficace des électrons et des trous de l'ETL

Lorsque les électrons rencontrent des défauts chargés positivement, ils peuvent être capturés par attraction coulombienne. La figure III-17 présente l'effet de la variation de la section efficace des électrons et des trous de l'ETL, respectivement sur le V_{oc} , le J_{sc} , le FF et PCE. Nous observons qu'elles affectent légèrement le V_{oc} pour des valeurs comprises entre 10^{-15} et 10^{-17} cm^2 et restent constantes pour toutes les valeurs en dessous de cette plage. Cependant, le FF augmente de 4 % lorsque la variation est de 10^{-15} à 10^{-20} cm^2 . Cette augmentation est probablement due à une diminution de la résistance et des recombinaisons à l'interface ETL/Pvk de la cellule. Ces variations s'accompagnent également d'une variation de la durée de vie des électrons et des trous qui aurait probablement un impact sur les performances de la cellule. Pour le modèle optimisé, ces valeurs ont été fixées à 10^{-19} cm^2 .

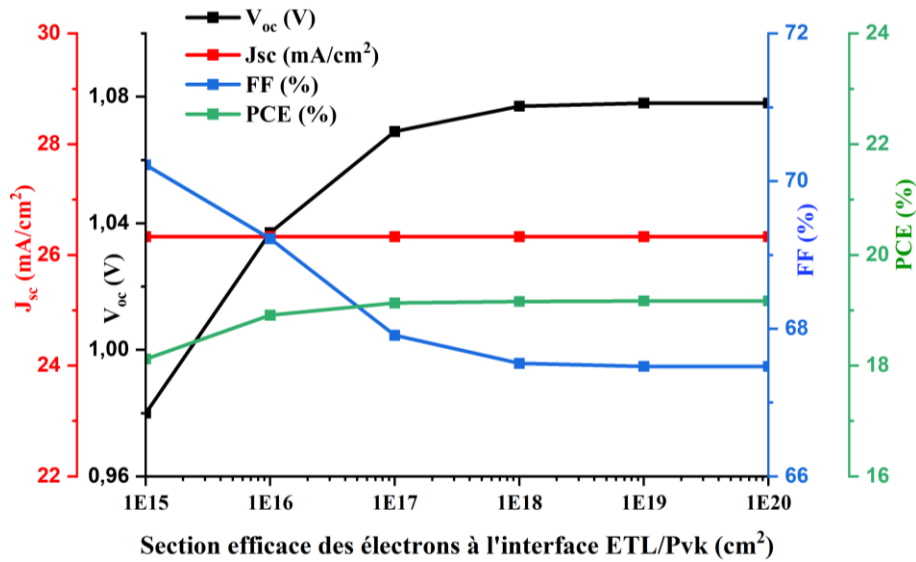


Figure III-17 : Effet des sections efficaces des électrons et trous de l'ETL sur les performances de la cellule.

III.4.5 Effet du gap optique de l'ETL avec les paramètres obtenus par DFT

Pour étudier l'effet des paramètres obtenus par les calculs DFT, notamment le gap des matériaux. Nous avons fait varier le gap du TiO_2 de 3 eV à 3,5 eV. La figure III-18 présente l'évolution du V_{oc} et de la densité de courant en fonction de la variation des gaps que nous avons déterminés. Les résultats ont montré que la densité de courant augmente de 17,43 mA/cm² à 23,66 mA/cm² et le V_{oc} augmente légèrement. L'augmentation de la densité de courant peut être attribuée à l'amélioration de la transmittance de ces matériaux, qui permet à l'absorbeur de recevoir plus de lumière et de générer plus de paires électrons-trous. Quant à la légère augmentation du V_{oc} , nous l'attribuons à un meilleur alignement des bandes d'énergie à l'interface ETL/Pvk, ce qui diminue les pertes par recombinaison non radiative. Pour ces valeurs, l'efficacité de conversion de la cellule atteint 23,82 % dans une pérovskite à simple cation. Malgré le fait que l'efficacité de la cellule pérovskite atteigne déjà les 26,95 %, le résultat que nous avons obtenu est très prometteur, puisqu'il s'agit d'une pérovskite à simple cation. En effet, les rendements plus élevés sont généralement obtenus à base de pérovskites à triple cations, qui nécessitent plus de matériaux et augmentent donc le coût de la cellule.

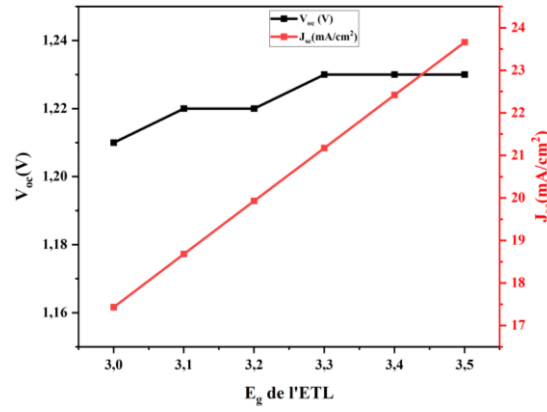


Figure III-18 : Évolution de la tension en circuit V_{oc} et de la densité de courant en fonction du gap de l'ETL.

III.5 Analyse du rendement quantique (QE) et des propriétés courant-tension (J-V) et comparaison du modèle optimisé lorsque l'ETL est remplacé par le SnO_2

Nous avons évalué l'efficacité quantique (QE) de la cellule ainsi que les courbes de densité courant et tension (J-V) des différents modèles (non optimisé et optimisé). Ces mesures permettent non seulement d'évaluer les performances de nos différentes cellules, mais elles offrent une compréhension quantitative de l'efficacité d'absorption, de la photogénération des porteurs et de la réponse électrique des cellules. Le spectre QE reflète spécifiquement la proportion de porteurs de charge collectés par rapport aux photons incidents, ce qui le met directement en corrélation avec la sensibilité spectrale [26]. À l'inverse, le profil (J-V) fournit des informations sur le courant délivré par la cellule en fonction de la polarisation que nous avons appliqué, ce qui nous a permis de faire une évaluation en détail des différents paramètres PV compilés dans le tableau III-9. Le graphique III-19 présente le QE des modèles optimisés, identique pour le TiO_2 et le SnO_2 . Nous observons une augmentation avec la longueur d'onde jusqu'à 400 nm, suivis d'une constance entre 400 et 650 nm. Au-delà de 650 nm, le QE diminue drastiquement et atteint zéro à 820 nm, longueur à laquelle correspond la limite d'absorption de la pérovskite à simple cation FAPbI_3 .

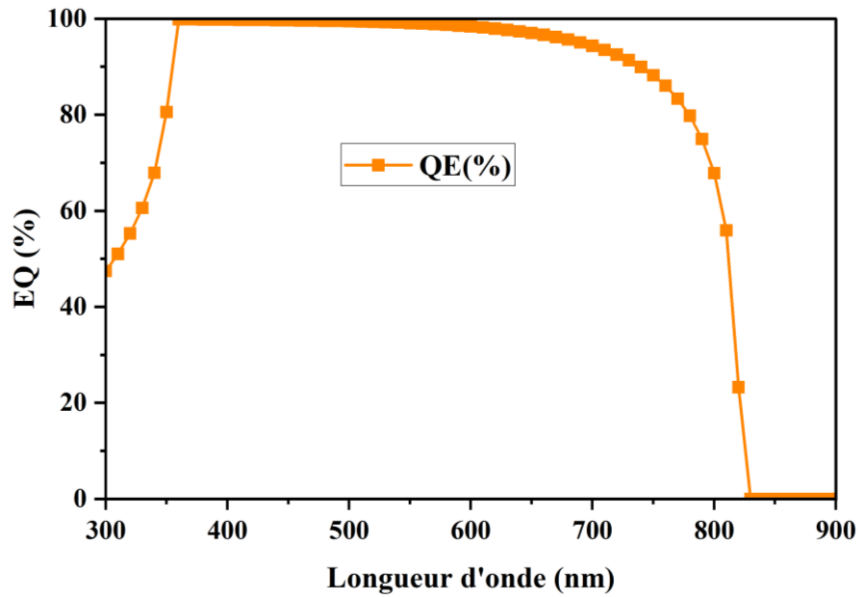


Figure III-19 : Efficacité de conversion des photons incidents du modèle optimisé

La figure III-20 met en évidence les caractéristiques courant-tension pour les différentes cellules étudiées. La structure optimisée FTO/TiO₂/FAPbI₃/Ni a été obtenue avec des paramètres finement ajustés en prenant en compte les propriétés optiques des calculs DFT.

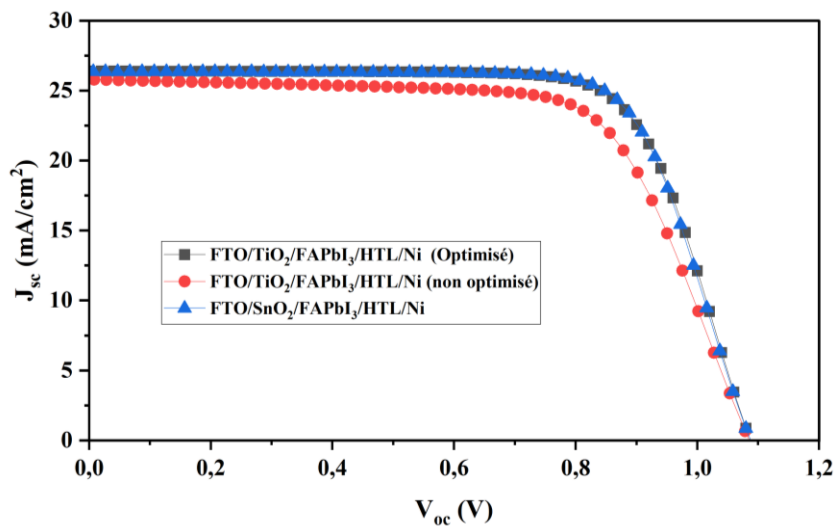


Figure III-20 : Caractéristiques courant-tension des différents modèles

Tableau III-9 : Paramètres PV des trois modèles

Modèles	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA /cm ²)	FF (%)	PCE (%)
FTO/TiO ₂ /Pvk/HTL/Ni (non optimisé)	1,085	25,79	68,40	19,16
FTO/TiO ₂ /Pvk/HTL/Ni (optimisé)	1,087	26,39	72,27	21,03
FTO/SnO ₂ /Pvk/HTL/Ni (optimisé)	1,087	26,36	73,96	21,20

Dans l'ensemble, ces résultats mettent en évidence l'absorption et le comportement électrique des cellules étudiées, tenant compte principalement des propriétés des ETLs dans une pérovskite à simple cation. Nous avons trouvé que le SnO₂ et le TiO₂ ont des performances

quasiment identiques. Le rendement du modèle optimisé a été amélioré d'environ 2 %, notamment à travers l'optimisation des propriétés de l'ETL.

III.6 Bilan du chapitre

Cette thèse se porte sur l'amélioration des performances de la cellule solaire pérovskite par dopage optimisé des transporteurs d'électrons (TiO_2 : SnO_2) et ingénierie des interfaces. Dans ce chapitre, nous avons étudié par la DFT les structures de bandes électroniques, les transitions optiques, et les propriétés électriques des matériaux $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ et $\text{Sn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, pour x compris entre 0 et 50. Nous avons trouvé que la substitution d'atomes de Ti par le Sn et celle Sn par le Ti améliore significativement les propriétés optiques et électriques. Le gap du SnO_2 a augmenté de 3,62 à 4,58 eV et la masse effective a diminué de 1,35 à 0,72 lorsque la concentration de Ti varie de 0 à 37,5 %. Lorsque le TiO_2 a été dopé par le Sn, son gap s'est élargi de plus de 8 %, passant de 3,19 à 3,44 et la masse effective des électrons a diminué de 3,5 à 0,7. En considération de ces propriétés, nous avons optimisé la structure pérovskite FTO/ TiO_2 /FAPbI₃/spiro-OMeTAD/Ni. Tout d'abord, l'épaisseur et la densité totale des défauts de l'absorbeur ainsi que le contact métallique ont été optimisés. Ensuite, les effets des propriétés de l'ETL ont été analysés sur les performances PV de la cellule. Le rendement de la cellule optimisée a augmenté de 2 %. Enfin, nous avons comparé les performances des ETLs SnO_2 et TiO_2 . Il a été révélé que ces ETLs ont des performances quasiment identiques pour la structure étudiée.

Les calculs DFT nous ont montré l'effet bénéfique des dopages du TiO_2 et SnO_2 respectivement par le Sn et le Ti. Dans la perspective de leur utilisation en tant que transporteurs d'électrons, le chapitre suivant sera consacré à la réalisation de ces films minces par des approches innovantes, comme la pulvérisation magnétron réactive et l'ablation laser.

Références bibliographiques

- [1] G. Kresse, « Ab initio molecular dynamics for liquid metals », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 192, p. 222-229, 1995.
- [2] G. Kresse et J. Furthmüller, « Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 16, p. 11169-11186, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [4] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, déc. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [5] G. Kresse et D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 3, p. 1758-1775, janv. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [6] J. P. Perdew et M. Levy, « Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, n° 20, p. 1884-1887, nov. 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1884.
- [7] Z. Wan, Q.-D. Wang, D. Liu, et J. Liang, « Effectively improving the accuracy of PBE functional in calculating the solid band gap via machine learning », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 198, p. 110699, 2021.
- [8] H. I. Eya et N. Y. Dzade, « Density Functional Theory Insights into the Structural, Electronic, Optical, Surface, and Band Alignment Properties of BaZrS₃ Chalcogenide Perovskite for Photovoltaics », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, n° 11, p. 5729-5738, juin 2023, doi: 10.1021/acsaem.3c00103.
- [9] A. M Ganose, A. J Jackson, et D. O Scanlon, « sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic ab initio calculations », *J. Open Source Softw.*, vol. 3, n° 28, p. 717, août 2018, doi: 10.21105/joss.00717.
- [10] V. Wang, N. Xu, J.-C. Liu, G. Tang, et W.-T. Geng, « VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 267, p. 108033, 2021.
- [11] S. Peng, X. Wu, Y. Sun, Z. Zhou, D. Long, et H. Yu, « Thermodynamic, electronic, and optical properties of ultra-wide bandgap zirconium-doped tin dioxide from a DFT perspective », *RSC Adv.*, vol. 14, n° 3, p. 1538-1548, 2024.
- [12] W. Su, R. Zhao, et S. Zheng, « Electronic Structures of Cu/S Co-doped/Anatase TiO₂ by First-principles », *Matér. Rio Jan.*, vol. 21, n° 03, p. 599-605, 2016.
- [13] C. Guillén, « Band Gap Energy and Lattice Distortion in Anatase TiO₂ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering with Different Thicknesses », *Materials*, vol. 18, n° 10, p. 2346, 2025.
- [14] T. Y. Ahmed, S. R. Saeed, S. B. Aziz, et O. G. Abdullah, « First-Principles investigation of substitutional metallic doping effects on the optical absorption of TiO₂ for photovoltaic applications », *Oxf. Open Mater. Sci.*, vol. 5, n° 1, p. itaf013, 2025.
- [15] S. Peng, X. Wu, Y. Sun, Z. Zhou, D. Long, et H. Yu, « Thermodynamic, electronic, and optical properties of ultra-wide bandgap zirconium-doped tin dioxide from a DFT perspective », *RSC Adv.*, vol. 14, n° 3, p. 1538-1548, 2024.
- [16] A. Soussi *et al.*, « Investigating structural, morphological, electronic, and optical properties of SnO₂ and Al-doped SnO₂: A combined DFT calculation and experimental study », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 690, p. 416242, 2024.

- [17] J.-W. Xiao, C. Shi, C. Zhou, D. Zhang, Y. Li, et Q. Chen, « Contact Engineering: Electrode Materials for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells », *Sol. RRL*, vol. 1, n° 9, p. 1700082, sept. 2017, doi: 10.1002/solr.201700082.
- [18] E. Widiyanto, E. S. Rosa, K. Triyana, N. M. Nursam, et I. Santoso, « Performance analysis of carbon-based perovskite solar cells by graphene oxide as hole transport layer: Experimental and numerical simulation », *Opt. Mater.*, vol. 121, p. 111584, 2021.
- [19] G. M. Dzifack Kenfack, F. Tchangnwa Nya, et A. Laref, « Towards high tin-based halide organic-inorganic perovskite photovoltaic cells efficiency improvement: SCAPS 1D modeling », *Int. J. Energy Res.*, vol. 46, n° 7, p. 8962-8976, juin 2022, doi: 10.1002/er.7774.
- [20] T. Minemoto, Y. Kawano, T. Nishimura, et J. Chantana, « Numerical reproduction of a perovskite solar cell by device simulation considering band gap grading », *Opt. Mater.*, vol. 92, p. 60-66, 2019.
- [21] S. Sakib *et al.*, « Effect of transport layer thickness in lead-based perovskite solar cell: A numerical simulation », *Mater. Today Proc.*, vol. 80, p. 1022-1026, 2023.
- [22] K. Domanski *et al.*, « Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells », *ACS Nano*, vol. 10, n° 6, p. 6306-6314, juin 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b02613.
- [23] D. Jayan K. et V. Sebastian, « Comparative Study on the Performance of Different Lead-Based and Lead-Free Perovskite Solar Cells », *Adv. Theory Simul.*, vol. 4, n° 5, p. 2100027, mai 2021, doi: 10.1002/adts.202100027.
- [24] J. Wu *et al.*, « Quantifying the Interface Defect for the Stability Origin of Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 37, p. 1901352, oct. 2019, doi: 10.1002/aenm.201901352.
- [25] G. Meng, N. K. Elumalai, H. Mehdizadeh-Rad, K. S. Ram, D. D. Y. Setsoafia, et D. Ompong, « Investigating the Impact of Interfacial Layers on Device Performance of Highly Stable Cs₂InBiBr₆ Based Double Perovskite Solar Cells », *Adv. Theory Simul.*, vol. 7, n° 2, p. 2300784, févr. 2024, doi: 10.1002/adts.202300784.
- [26] M. F. Khaleda, B. Vengadaesvaran, et N. A. Rahim, « Spectral response and quantum efficiency evaluation of solar cells: A review », *Energy Mater.*, p. 525-566, 2021.

Chapitre IV : Différentes approches innovantes pour la fabrication de la couche de transport d'électron (ETL)

Introduction

Dans ce chapitre sont présentées l'élaboration ainsi que les propriétés structurales, optiques, électriques et morphologiques des films minces de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ et de $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, déposés par les techniques de co-pulvérisation magnétron réactive et par ablation laser. La figure IV-1 présente le résumé du travail de ce chapitre allant de l'élaboration des échantillons aux différentes caractérisations de ceux-ci.

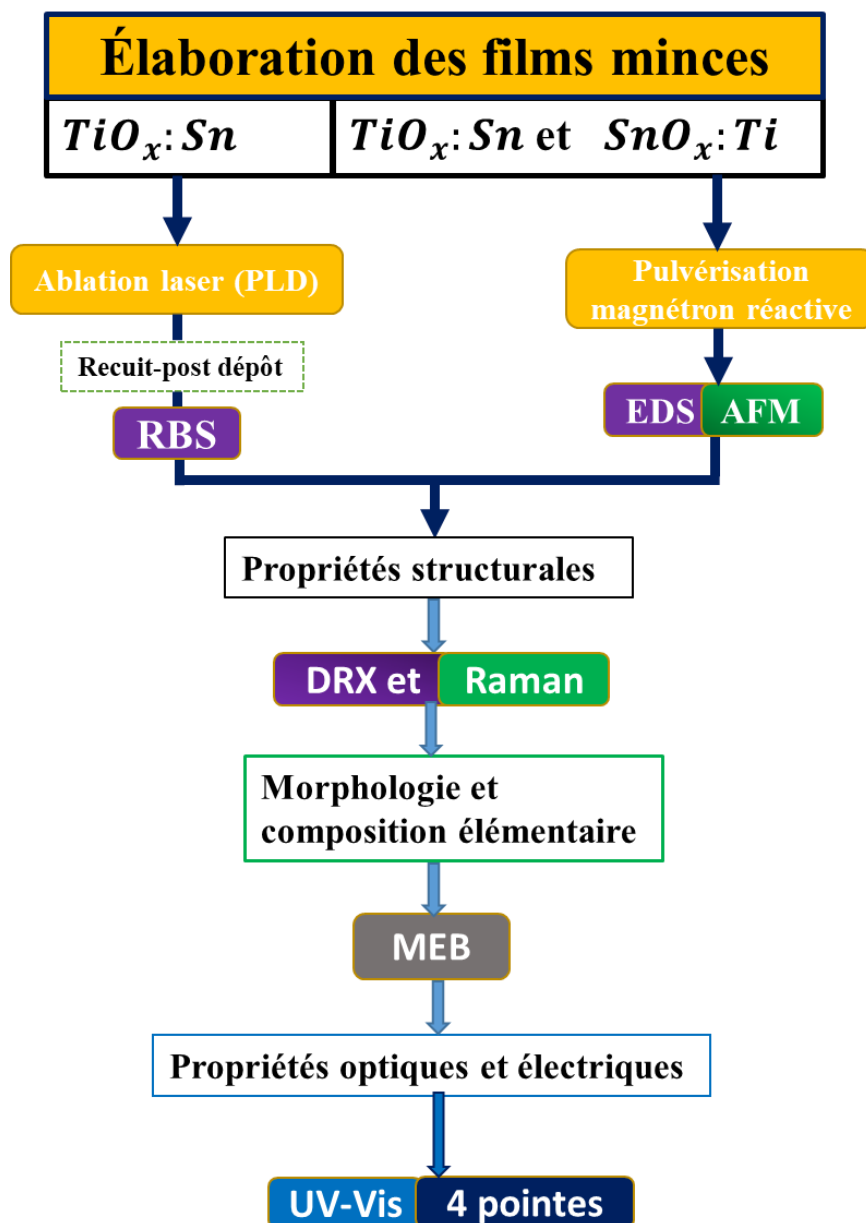


Figure IV-1 : Illustration et synthèse des différentes étapes de l'élaboration des films minces d'oxydes de titane et d'étain réalisés.

IV.1 Dopage du SnO_x par titane (Ti) à l'aide de la pulvérisation magnétron réactive

Cette section présente les résultats de l'effet du dopage par le titane sur les propriétés du SnO_x déposé par co-pulvérisation magnétron réactive. Le but étant clairement d'étudier les évolutions des propriétés électriques (résistivité) et optiques (transmittance) du SnO_x ainsi dopé. Les échantillons seront dans un premier temps réalisés par pulvérisation magnétron réactive et par la suite caractérisés par différentes techniques (DRX, Raman, UV-Vis, MEB, EDS, AFM et mesures 4 pointes).

IV.1.1 Préparation des substrats et dépôts des films

Pour réaliser cette étude, nous avons commandé des cibles métalliques de titane et d'étain de pureté respective 99,98 % et 99,99 % chez l'entreprise Neyco. Les substrats d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ayant une résistance de surface de $7 \Omega/\square$ et une tenue thermique maximale de 550°C , ont été commandés chez Sigma-Aldrich. Comme illustré à la figure IV-2 ci-dessous, nous avons préparé deux séries d'échantillons, SnO_x et SnO_x dopé au Ti (avec $1 < x < 2$). D'abord, nous avons optimisé le SnO_x . Ensuite, différents pourcentages de Ti ont été incorporés dans le matériau optimisé, en variant notamment la puissance de la cible de titane. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats FTO, verre et silicium (100). Avant les dépôts, ces substrats ont été découpés en $2,5 \times 2 \text{ cm}^2$ et nettoyés successivement par bains ultrasoniques dans l'acétone, d'isopropanol et de l'eau distillée, pendant 15 min chacune.

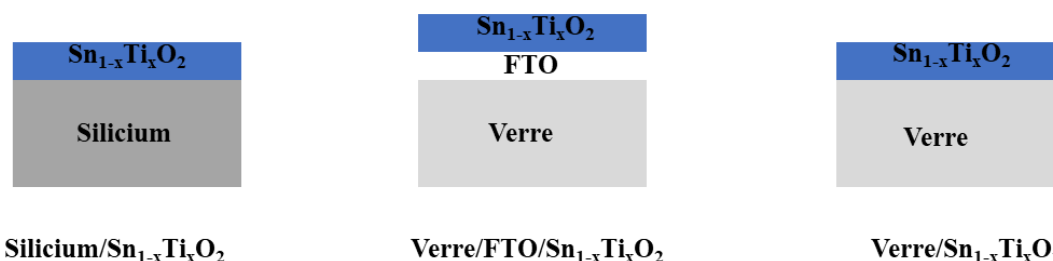


Figure IV-2: Illustration des échantillons $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ non dopés et dopés, déposés par co-pulvérisation magnétron sur des substrats de silicium, FTO et verre.

La chambre est soumise à un vide de $1,6 \times 10^{-6}$ mbar grâce à une pompe turbo-moléculaire avant l'introduction du gaz de pulvérisation. Avant chaque dépôt, nous avons également nettoyé et activé la surface des substrats à une température de 50°C pendant une durée de 45 minutes, à travers un plasma constitué uniquement d'argon. Les dépôts ont été réalisés en milieu réactif, en présence des gaz argon (Ar) et oxygène (O_2). Pendant toute la durée des dépôts, les débits de ces gaz étaient constants et fixés respectivement à 5 et 12 sccm. La pression totale pendant le dépôt était de 3,4 mTorr. Tous les dépôts ont été réalisés pendant une durée constante de 20 min à la vitesse de 5 nm/min.

IV.1.2 Nomenclature des échantillons

Tous les films de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, élaborés, ont été caractérisés tels que déposés, sans aucun traitement thermique post-dépôt. Par commodité, la nomenclature des échantillons présentés

dans cette section sera respectivement notée par S1, S2, S3, S4 et S5, correspondant aux puissances de pulvérisations 0, 100, 200, 225 et 250 W respectivement appliquées à la cible de titane.

IV.2 Résultats et discussion

IV.2.1 Composition chimique des films $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$

Pour être certain que le titane a bien été incorporé, nous avons déterminé la composition élémentaire de tous les films. Les observations en MEB couplé à des analyses EDX révèlent que le titane a bien été incorporé. Le tableau IV-1 présente les pourcentages atomiques de Ti incorporés dans la matrice de SnO_x .

Tableau IV-1: Pourcentages de Ti incorporés dans la matrice SnO_x en fonction de la puissance de la cible de Ti qui a été appliquée.

Échantillons	Puissance de la cible de Sn (W)	Puissance de la cible de Ti (W)	% atomique de Ti	% Ti/Sn
S1	50	50	0	SnO_2
S2	50	100	0,32	$\text{Sn}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_2$
S3	50	200	0,83	$\text{Sn}_{0,89}\text{Ti}_{0,11}\text{O}_2$
S4	50	225	1,58	$\text{Sn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$
S5	50	250	1,85	$\text{Sn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$

On peut constater que la quantité de titane incorporée est relativement faible par rapport à la puissance appliquée. En effet, différentes puissances inférieures à 100 W ont été aussi appliquées à la cible de Ti. Cependant, ces analyses révèlent que le SnO_x commence à doper seulement lorsque la puissance de pulvérisation de la cible de titane atteint 100 W. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela. Le Ti a des liaisons métalliques fortes, il faut donc beaucoup d'énergie pour éjecter un atome de Ti. En plus, son point de fusion, environ 1668 °C et sa faible conductivité thermique, rendent que le nombre moyen de particules pulvérisées ainsi que le nombre d'ions entrants faibles. Les dépôts sont réalisés dans une atmosphère réactive d'oxygène, la contamination rapide de la surface de la cible de Ti par formation de TiO_2 réduit énormément le dépôt de Ti [1].

IV.2.2 Analyses des propriétés structurales par diffraction des rayons X et Raman

La Figure IV-3 montre le spectre de diffraction des rayons X enregistré pour 2θ compris entre 20 et 70 °, ainsi que le spectre Raman des différents échantillons dopés et non dopés. Selon la carte ICDD#00-046-1238, les analyses par DRX montrent que tous les pics de diffraction correspondant aux plans cristallographiques (110), (101), (200), (102), (211), (220), (310), (301) et appartiennent à la phase rutile du polymorphe cassitérite de SnO_x , ce qui suggère que le dopant n'induit pas de changement de phase dans la matrice. Le plan cristallin (102), de très faible intensité correspondant à l'oxyde stanneux (SnO), est probablement lié aux lacunes d'oxygène ou à une phase précipitée de SnO_2 . Cette observation a également été faite par Khan et al. qui ont étudié les propriétés de SnO_2 déposé par pulvérisation magnétron réactive [2]. En effet, à l'exception de l'échantillon S5, tous les films ont une orientation préférentielle suivant

le plan cristallin (110). L'orientation préférentielle selon le plan cristallin (200) de l'échantillon S5 est probablement liée au pourcentage de titane incorporé dans la matrice. Elle peut également être due à un changement de la vitesse de dépôt qui augmente avec l'augmentation de la puissance de la cible de titane. Cependant, il a été rapporté que les films minces de SnO₂ déposés par pulvérisation magnétron, subissant un recuit thermique à 250 °C ont une orientation préférentielle suivant le plan cristallin (101) [3]. Pour mieux comprendre les propriétés structurales et leurs corrélations aux propriétés optiques et électriques, nous avons déterminé la taille des cristallites. Ces valeurs sont présentées dans le tableau IV-2. Nous avons trouvé qu'elle varie de 18,17 à 25,9 nm suivant une augmentation non linéaire. Avec, la taille des cristallites de S5 > S1 et celles de S1 > S2 > S3 > S4.

Tableau IV-2: Taille des cristallites, indices de réfraction, dislocation et résistivité électrique

Échantillons	Taille cristallites (nm)	Résistivité ($\Omega.cm$)
S1	22,23	2,3
S2	22,18	0,51
S3	20,12	0,21
S4	18,17	0,067
S5	25,9	1,67

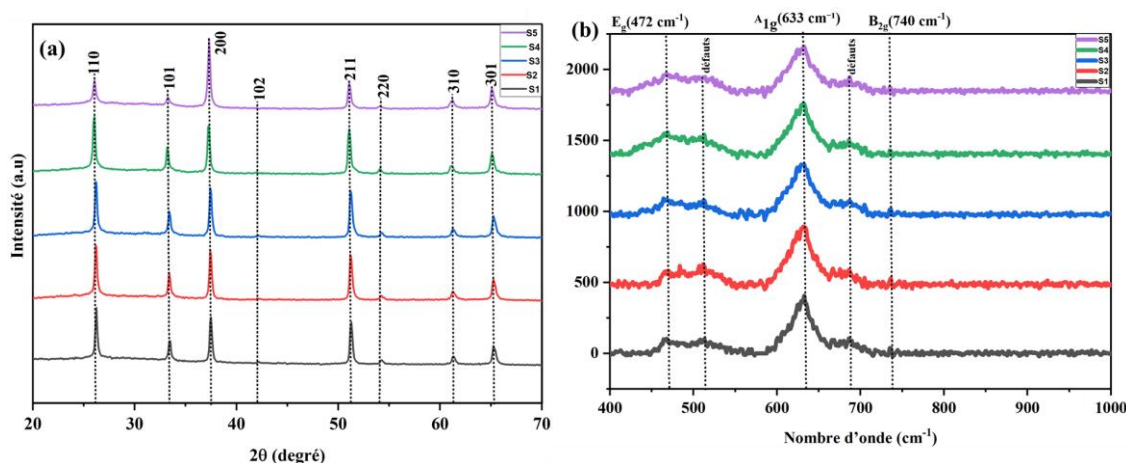


Figure IV-3: Spectres de diffraction des rayons X et Raman des films minces Sn_{1-x}Ti_xO₂ déposés par pulvérisation magnétron réactive : (a) Spectre de diffraction des rayons X, (b) Spectre Raman.

La figure IV-3 b présente le spectre Raman enregistré à température ambiante dans la gamme spectrale de 400 à 1000 cm⁻¹. Nous avons détecté trois modes Raman actifs, A_{1g}, E_g et B_{2g} situés respectivement à 633, 472 et 740 cm⁻¹. Ces modes correspondraient aux vibrations d'étirement symétrique et de flexion symétrique des atomes (O-Sn-O) dans le SnO₂ et appartiennent tous au polymorphe rutile du SnO₂ de type cassitérite [4]. D'après le spectre Raman, la phase rutile du SnO₂ est bien préservée avec l'incorporation du Ti, ce qui est cohérent avec résultats obtenus par les analyses de la DRX. Des analyses supplémentaires ont été effectuées afin de vérifier que les propriétés mesurées et observées ne viennent pas du substrat FTO. En effet, nous avons étudié la qualité interne des films ainsi que l'interface (FTO/SnO_x : Ti) à travers une cartographie Raman. Ces analyses sont illustrées sur les figures IV-4, et ont

été enregistrées pour une surface de $20 \times 10 \mu\text{m}^2$, pour 200×20 spectres. En focalisant le Raman à différentes profondeurs, il a été observé que les films sont uniformes et continus sans aucune variation d'épaisseur.

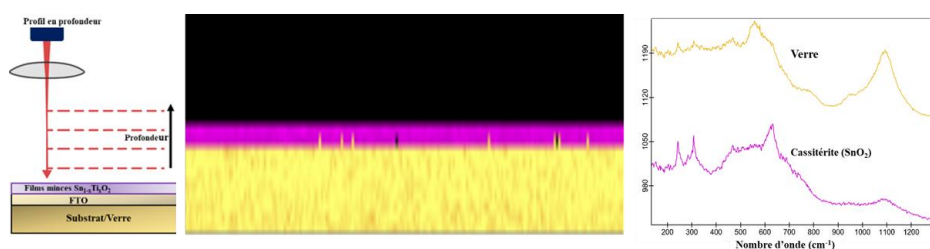


Figure IV-4: Profil en profondeur et cartographie des films minces SnO_x : Ti déposés par pulvérisation magnétron réactive.

IV.2.3 Propriétés optiques et électriques

Nous avons mesuré les propriétés optiques, notamment la transmittance dans le visible pour des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm avec un intervalle de 1 nm. Nous observons que la transmittance des films S2, S3 et S4 reste quasiment identique à celle de l'échantillon S1 non dopé, tandis qu'elle augmente pour l'échantillon S5. Ces résultats montrent que l'incorporation de 1,85 % atome de Ti dans la matrice de SnO_x entraîne une amélioration significative de la transmittance qui varie de 79 à 85 % dans la fenêtre spectrale allant 450 à 650 nm. Cette augmentation peut être attribuée soit à une légère perturbation du réseau cristallin de SnO_2 , en raison notamment de l'écart entre les rayons ioniques des ions Ti^{4+} et Sn^{4+} . Les films de SnO_x non dopés sont souvent déficitaires en oxygène, ce qui pourrait engendrer également de l'absorption parasite dans S1. En effet, le remplacement partiel de Sn^{4+} par Ti^{4+} réduit probablement ces défauts, améliorant ainsi la transmittance. Sur ce spectre, nous observons également que, lorsqu'on incorpore 0,32 % atome de Ti, une diminution de la transmittance d'environ 3 % par rapport à l'échantillon non dopé et des valeurs identiques pour les pourcentages 0,83 et 1,58 %.

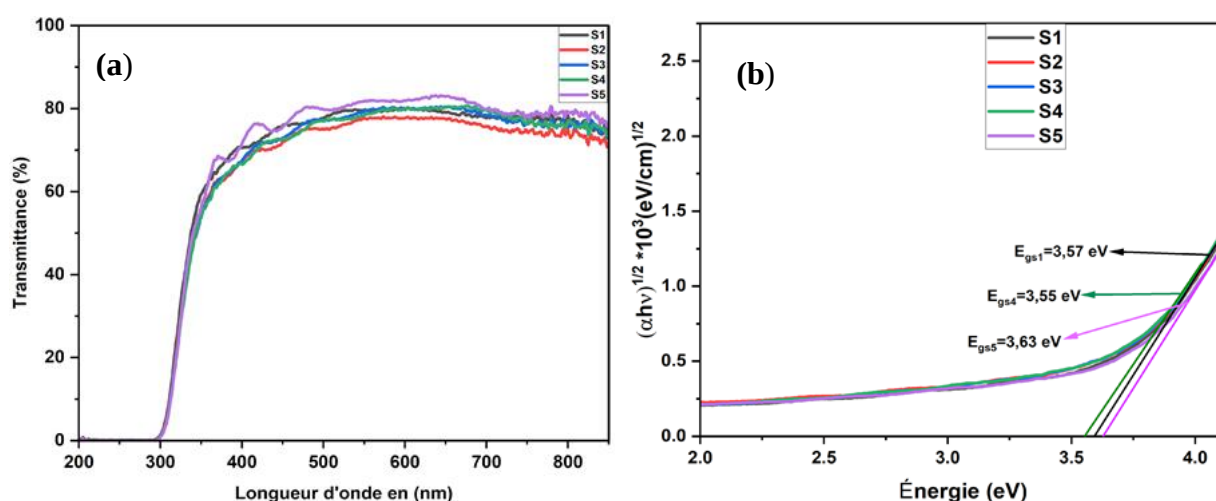


Figure IV-5: Spectres de transmittance et de bande interdite optique des échantillons de films minces SnO_x et SnO_x ($\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$) dopé par le titane déposés par pulvérisation magnétron réactive : (a) Transmittance (b) bande interdite

Nous avons également déterminé l'énergie des bandes interdites (les gaps) et l'indice de réfraction, en appliquant respectivement l'approche graphique de Tauc et l'équation de Herve-Vandamme donnée par la relation ci-dessous.

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (Eq.IV.1)$$

avec, n l'indice de réfraction, E_g l'énergie de la bande interdite et A et B sont des constantes qui prennent respectivement les valeurs de 13,6 eV et 3,4 eV [5]. De manière cohérente aux mesures des transmittances, les gaps optiques varient de 3,57 à 3,63 eV respectivement pour l'échantillon S1 et S5 (voir la figure IV-5a), avec, $E_{gS5} > E_{gS1} = E_{gS3} = E_{gS4} > E_{gS2}$. On observe que, suivant la concentration de Ti, les bandes d'absorption sont décalées vers la région des basses fréquences. La résistivité électrique des films a été mesurée en différents points à l'aide de la méthode des quatre pointes. Les résultats montrent que la résistivité électrique a diminué de 2,3 à 0,67 $\Omega \cdot \text{cm}$ (tableau IV-2) respectivement pour les échantillons S1 et S4. Cela indique que le dopage par Ti a un effet remarquable sur la conductivité des films minces $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ déposés par pulvérisation magnétron réactive. Cependant, par rapport à la littérature la valeur de 2,3 $\Omega \cdot \text{cm}$ mesurée pour la résistivité de l'échantillon non dopé S1 est un peu grande [3]. Cela pourrait être attribué à la forte transmittance de cet échantillon, puisque les films minces d'oxydes à forte teneur en oxygène ont souvent une forte transmittance et sont moins conducteurs. Il s'agit donc d'un compromis entre les propriétés optiques et électriques pour les films minces de métal déposés par pulvérisation magnétron.

Ces résultats suggèrent bien que le dopage par le Ti peut améliorer les propriétés électriques et qu'il existe une concentration optimale de dopant Ti, probablement autour de 1,85 % atome de Ti dans la matrice de SnO_2 . Ces résultats sont cohérents avec la littérature. La transmittance de nos films SnO_x non dopés et dopés au Ti varient de 79 à 85 % dans la fenêtre des longueurs d'ondes 450-700 nm. Soit en accord avec les valeurs rapportées par Haddad et al, qui mesurent des valeurs comprises entre 83-87 % pour des dopages à l'antimoine [6]. Malgré le fait que les échantillons présentent une bande interdite légèrement plus faible, 3,63 eV contre 3,82 eV par rapport aux travaux de Bouras et al qui ont réalisé le dopage à l'yttrium, la tendance à l'élargissement du gap avec l'incorporation de Ti est en bonne adéquation avec la littérature [7]. Cette augmentation de la transmittance après l'incorporation de 1,85 % atome de Ti est cohérente avec la diminution de la diffusion de la lumière due à la réduction de la taille des grains, phénomène qui a également été observé pour les couches minces de SnO_x dopées par antimoine déposées par pulvérisation magnétron réactive [6]. De plus, ces résultats sont cohérents avec ceux qui rapportent également une transmittance optique de 80 % dans la région de l'UV-visible après un recuit thermique post-dépôt [3].

IV.2.4 Analyses des propriétés morphologiques et topographiques

Les propriétés morphologiques et topographiques ont été respectivement étudiées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). La figure IV-6 montre les images MEB obtenues. Nous observons un changement substantiel de la microstructure. D'une part, entre les échantillons S1 et S5, on observe une augmentation de

la taille des grains, ce qui est en accord non seulement avec l'évolution de la taille des cristallites mesurée plus haut par DRX, mais aussi avec les propriétés optiques, en particulier la transmittance. D'autre part, une comparaison entre S4 et S5 montre visuellement que la taille des cristallites diminue pour S4, ce qui est cohérent aux propriétés optiques et électriques présentées à la section IV.2.3. Pour approfondir notre analyse des images MEB, nous avons déterminé la distribution de la taille des particules à l'aide du logiciel Image J. Les résultats de ses analyses sont illustrés sur la figure IV-6b. Nous avons trouvé que la taille moyenne des grains varie de 0,4 à 0,6 μm , lorsque la concentration de Ti augmente de 0 à 1,85 %. Cette augmentation de la taille des grains, particulièrement pour l'échantillon S5, peut être attribuée à la forte énergie cinétique des ions d'argon. En effet, avec l'augmentation de la puissance de pulvérisation, ces ions transfèrent plus d'énergie à la cible de Ti, favorisant donc la création des grains de plus grande taille [8]. Ces observations concordent avec les résultats obtenus par la DRX.

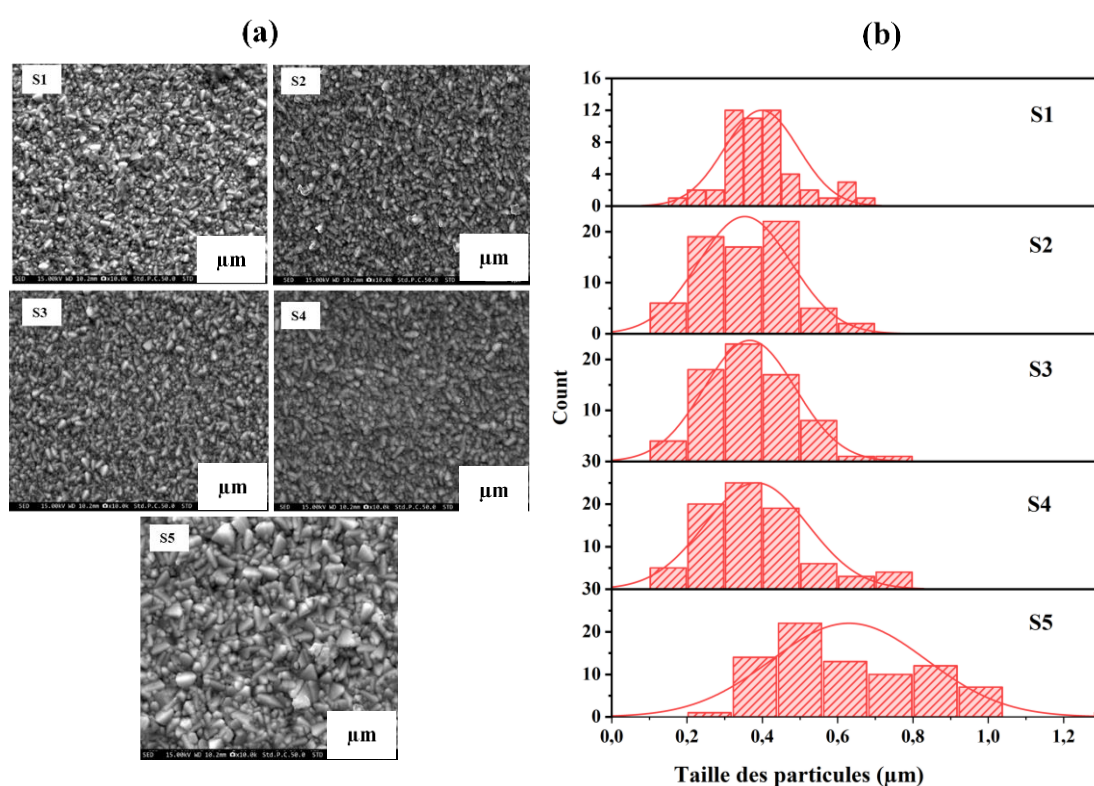


Figure IV-6: Images MEB et histogramme de la distribution granulométrique des films minces $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (dopé et non dopés) déposés par pulvérisation magnétron réactive (S1) non dopé; 0,32 % (S2) atome de Ti ; 0,83 % (S3) atome de Ti; (S4) 1,58 % 1,83 % (S5) atome de Ti.

Pour approfondir les analyses sur les propriétés morphologiques, nous avons réalisé une étude par AFM. Il a été observé que les propriétés topographiques des films varient considérablement avec l'augmentation de la concentration en Ti. La Figure IV-7a montre des grains sphériques de tailles et de distributions différentes. En effet, nous avons mesuré la rugosité de surface (R_a) et sa valeur quadratique moyenne (RMS) qui sont des paramètres qui influencent à la fois la mobilité électrique des porteurs et la diffusion de la lumière, donc la conductivité électrique et la transmittance des films. Ces valeurs sont compilées dans le tableau IV-3. Il a été observé qu'elles diminuent respectivement de 32 à 18 nm et de 25 à 14 nm avec l'incorporation du Ti. Les faibles valeurs de la rugosité moyenne pour les concentrations atomiques de 1,58 et 1,85

%, indiquent une meilleure homogénéité et une surface plus lisse. Cette tendance un peu linéaire peut être attribuée à une réorganisation de la microstructure, ce qui induit simultanément la diminution de RMS et Ra.

Tableau IV-3: Rugosité de surface et valeur quadratique moyenne

Échantillons	RMS (nm)	R _a (nm)
S1	32	25
S2	27	21
S3	24	20
S4	22	18
S5	18	14

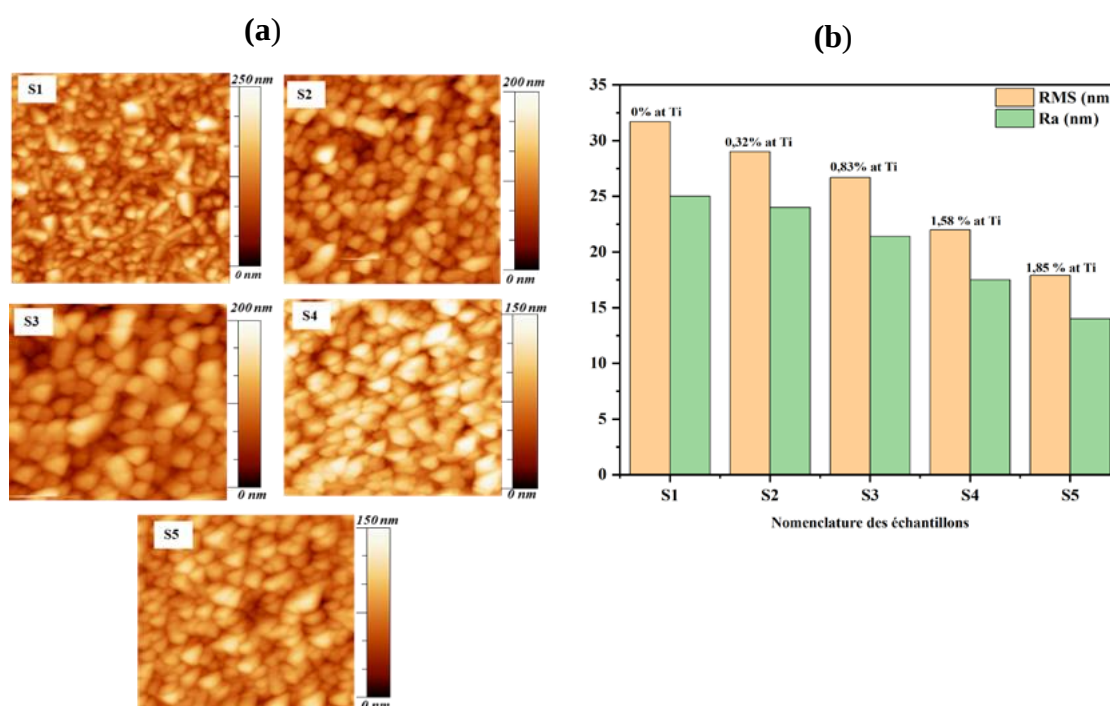


Figure IV-7: Images AFM des films minces de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ déposés par pulvérisation magnétron réactive: (a) (S1) non dopé et S2, S3, S4 et S5 dopés par le titane et (b) Influence de la teneur en Ti (%) sur les rugosités de surface RMS et Ra.

Cette réduction de la rugosité peut être attribuée à une réorganisation de la microstructure en incorporant le Ti, ce qui favorise une diminution des aspérités (montrées par RMS) et des irrégularités (Ra). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Khan et al, ainsi que Bettencourt et al qui ont déposé par pulvérisation magnétron des films minces de SnO_2 et trouvé que la taille des grains déterminée par la microscopie à force atomique varie de 50 à 17 nm [9], [10].

Dans cette partie, nous avons montré que le dopage des films minces de SnO_x par Ti déposés par pulvérisation magnétron est efficace pour améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques. Nous avons observé que l'incorporation de Ti, particulièrement pour une concentration atomique de 1,85 %, augmente la transmittance de 79 à 85% et diminue la résistivité de 2,3 à 1,67 $\Omega\cdot\text{cm}$. Toutefois, les propriétés électriques, notamment la résistivité

peut être encore améliorée. Pour une optimisation, le film S5 de composition chimique $\text{Sn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$, déposé à la puissance de pulvérisation de 250 W pour la cible de titane est celui qui donne la meilleure transmittance, tandis que s'agissant des propriétés électriques, notamment la résistivité électrique, l'échantillon S4 de stœchiométrie $\text{Sn}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ est le moins résistif. La différence entre ces deux films vient du fait que les propriétés électriques et optiques des films minces d'oxydes déposés par PVD et déficitaires en oxygène évoluent en sens opposés (selon les conditions de dépôts), en termes de résistivité et de transmittance.

IV.3 Propriétés des couches minces de TiO_2 dopé au Sn et élaborées par pulvérisation magnétron en mode réactif

Cette section porte sur l'influence de la concentration d'étain sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane déposées par co-pulvérisation magnétron réactive.

IV.3.1 Préparation des substrats et dépôts des films

Pour la synthèse de ces films, les substrats FTO, Si et le verre de $2,5 \times 2 \text{ cm}^2$ ont été nettoyés à l'aide d'un bain à ultrasons dans l'acétone, l'isopropanol et de l'eau distillée selon la procédure que nous avons décrite dans la section IV.1.1. Les films minces de TiO_x dopés ou non au Sn ont été déposés par co-pulvérisation magnétron réactive à partir de deux cibles métalliques de titane (Ti) et une cible d'étain (Sn). Les conditions de dépôts ainsi que la nomenclature des échantillons (A1 à A5) sont résumées au tableau IV-4. La figure IV-8 présente la série d'échantillons élaborés. Avant d'introduire le Sn à différentes concentrations dans la matrice de TiO_x , nous avons procédé à une optimisation de la pression partielle d'oxygène et d'argon à 225 °C. Ensuite, pour incorporer les différents pourcentages de Sn, des puissances de pulvérisation de 15, 20, 25 et 30 W ont été appliquées à la cible d'étain, tandis que celles des cibles de titane étaient fixées à 185 W. Les débits d'oxygène et d'argon ont été réglés respectivement à 2 sccm et 5 sccm.

Tableau IV-4: Conditions de dépôts des films minces TiO_2 dopés ou non au Sn par co-pulvérisation magnétron réactive.

Échantillons	Puissance de la cible Sn (W)	Puissances des cibles de Ti (W)	Pression totale (mTorr)	Débits des gaz d' O_2 et d'Ar (sccm)	
A1	0	185 + 185	5,8	2	5
A2	15	185 + 185	5,8	2	5
A3	20	185 + 185	5,8	2	5
A4	25	185 + 185	5,8	2	5
A5	30	185 + 185	5,8	2	5



Figure IV-8: Les échantillons de $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ déposés par co-pulvérisation magnétron réactive sur substrats de silicium, FTO et Verre.

IV.3.2 Résultats et discussion

IV.3.2.1 Optimisation de la pression d'oxygène

Avant d'étudier l'influence du dopage, la pression partielle d' O_2 a été optimisée en variant son débit de 1 à 3 sccm par pas de 0,5. Les figures IV-9 a et b présentent l'évolution de la transmittance et de la résistivité en fonction de la pression partielle d' O_2 . Nous avons trouvé que le film déposé à 1 sccm présente un caractère métallique et absorbe toutes les longueurs d'onde dans la plage allant de 300 à 800 nm et au-delà de 2,5 sccm, la transmittance diminue de plus de 10 %. Les films déposés respectivement à 1,5 ; 2 et 2,5 sccm ont une transmittance similaire entre 500 et 700 nm. Au-delà de 700 nm, l'échantillon déposé à 1,5 sccm présente une transmittance légèrement inférieure. Cependant, il est meilleur en conductivité que ceux déposés à 2 et 2,5 sccm. En effet, lorsque nous prenons en considération la transmittance optique et la résistivité, l'échantillon qui contient du Sn déposé à 1,5 sccm présente les meilleures propriétés électriques et optiques.

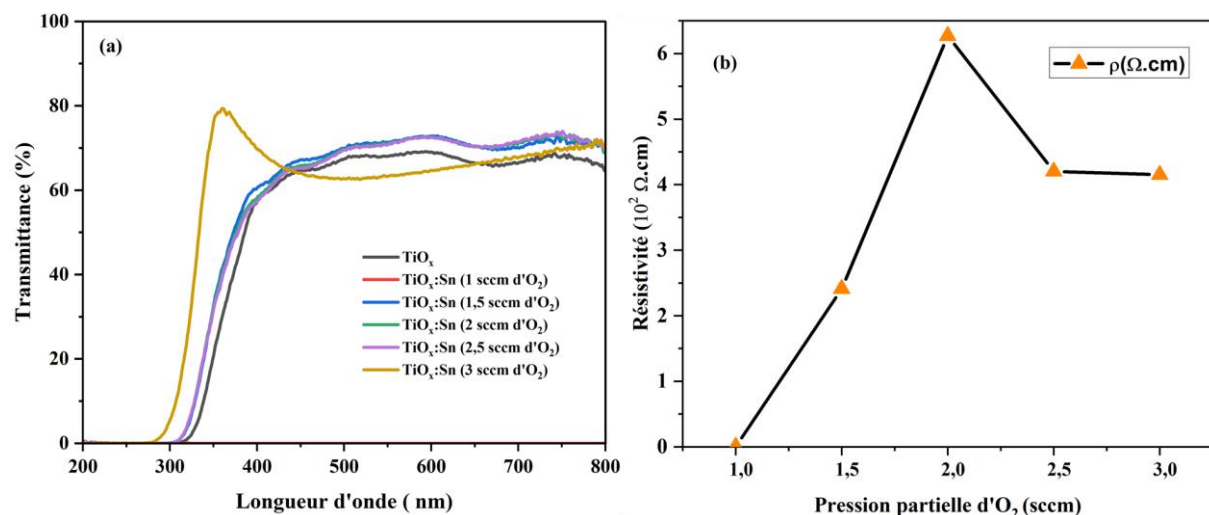


Figure IV-9: Transmittance et résistivité des films minces de $\text{TiO}_2:\text{Sn}$ déposés à 225 °C à différentes pressions partielles d'oxygène.

IV.3.2.2 Composition atomique des films minces TiO_x dopés au Sn

Le tableau IV-5 présente une synthèse des différents pourcentages atomiques et compositions élémentaires des films minces de TiO_x non dopés et dopés au Sn, pour différentes puissances de pulvérisation appliquées à la cible Sn. Les pourcentages provenant du silicium et oxygène

ne sont pas présentés, car l'attention étant portée sur le niveau de dopage. On peut voir que la présence des atomes Ti et Sn a été confirmée.

Tableau IV-5: Composition atomique des films minces de TiO_x dopés par l'étain

Échantillons	Puissance de la cible Sn (W)	Pourcentage atomique de Sn	% Sn/Ti
A1	0	0,00	SnO_2
A2	15	1,61	$\text{Ti}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}\text{O}_2$
A3	20	4,06	$\text{Ti}_{0,72}\text{Sn}_{0,28}\text{O}_2$
A4	25	7,06	$\text{Ti}_{0,57}\text{Sn}_{0,43}\text{O}_2$
A5	30	12,81	$\text{Ti}_{0,38}\text{Sn}_{0,62}\text{O}_2$

Le pourcentage correspondant aux atomes d'étain augmente avec la puissance de pulvérisation de la cible. Il a été constaté qu'au-delà de 25 W, les dépôts contiennent plus d'étain que de titane. Cela s'explique par le fait que le titane a une vitesse de dépôt relativement faible par rapport à l'étain.

IV.4 L'influence du dopage sur les propriétés optiques et électriques

Pour étudier l'influence du dopage, les débits d' O_2 et d'Ar ont été maintenus constants, respectivement à 2 et 5 sccm, tandis que la puissance appliquée à la cible d'étain (Sn) a varié de 15 à 30 W, par paliers de 5 W. Nous avons observé une amélioration de la transmittance spectrale avec l'augmentation de la puissance de la cible d'étain, en l'occurrence avec l'augmentation de la concentration du dopant. La Figure IV-10 illustre le spectre de transmittance des échantillons de dioxyde de titane dopé Sn. On observe, dans la gamme des longueurs d'onde comprise entre 450 nm et 800 nm, que la transmittance augmente pour l'ensemble des échantillons dopés, atteignant une valeur maximale de 82 % pour l'échantillon correspondant à la puissance de 25 W de la cible de Sn. Cette augmentation est de plus de 14 % par rapport à l'échantillon non dopé. Cette augmentation peut être attribuée à la diminution des défauts ou des centres d'absorption du TiO_2 . On observe également que la transmittance augmente pour le dépôt réalisé à 30 W de la cible Sn. Cependant, cette augmentation n'est pas due au dopage de Sn, car les analyses EDS révèlent que cet échantillon contient plus d'étain que de titane. La figure IV-10 b, montre que les gaps des différents échantillons évoluent dans le même sens que leur transmittance. En effet, ces corrélations claires entre transmittance, gaps et la puissance appliquée à la cible d'étain démontrent l'efficacité de l'incorporation d'étain par pulvérisation magnétron à améliorer les propriétés optiques de TiO_2 , notamment sa transmittance.

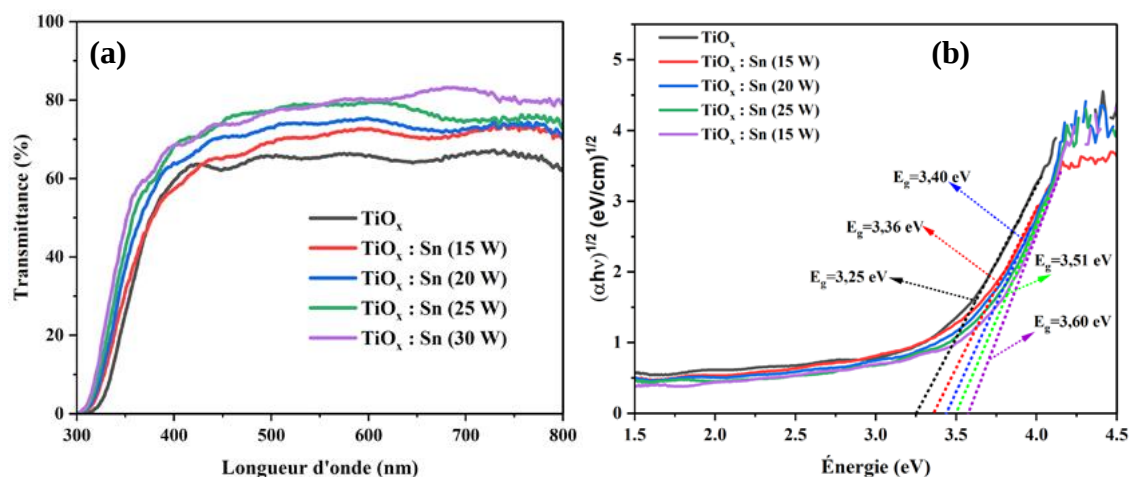


Figure IV-10: Transmittance et l'énergie des bandes interdites des films minces de TiO_x dopé par Sn : (a) Spectre de transmittance ; (b) énergies des bandes interdites

Une tendance similaire aux propriétés optiques a été observée pour la conductivité électrique des échantillons non dopés et ceux déposés à 20, 25 et 30 W d'étain. Cependant, en considérant simultanément les propriétés optiques et électriques, l'échantillon A4, contenant 7,06 % atomes de Sn et déposé à la puissance de pulvérisation de 25 W, est le plus adapté pour une application en tant qu'ETL. La transmittance augmente de 68 à 82 % et la résistivité électrique diminue de 2,41 à 0,31 Ω.cm, respectivement pour les échantillons A1 et A4 (Voir le tableau IV-6). Ces résultats sont comparables aux travaux de Mazzolini et al ainsi que ceux de Sawa et al qui ont rapporté que le dopage du TiO₂ respectivement par le thallium et l'argent permettent d'améliorer significativement les propriétés électriques [11], [12]. Nous remarquons que l'échantillon A5, contenant le plus fort pourcentage d'étain, présente une plus forte résistivité. Cela pourrait être attribué à sa plus forte transmittance, traduit par un film plus riche en oxygène.

Tableau IV-6: Taille des cristallites, gap et résistivité

Échantillons	% atomique de Sn	Taille des cristallites (nm)	Gap (eV)	Résistivité (Ω.cm)
A1	0	15,71	3,25	2,41
A3	4,06	17,45	3,40	1,89
A4	7,06	27,46	3,51	0,31
A5	12,81	27,65	3,60	2,99

IV.4.1 Propriétés structurales des films

Les figures IV-11 a et b illustrent les spectres de diffraction et Raman des différents échantillons tels qu'ils ont été déposés. Les mesures de diffraction des rayons X confirment la structure cristalline des différents échantillons. Comme illustré sur la figure IV-11 a, tous les échantillons présentent un pic dominant et intense orienté selon le plan cristallographique (004) pour $2\theta = 37,65^\circ$, correspondant à la structure cristalline anatase du TiO₂ selon le fichier ICDD # 00-021-1272. En revanche, des pics moins intenses correspondant aux plans (110), (101) et (220), associés à la structure cristalline rutile, et la présence de l'étain a été observée. Les échantillons qui contiennent 7,06 et 1,61 du pourcentage atomique de Sn ont présenté des pics plus intenses

pour la phase anatase. Cette observation suggère que ces échantillons ont une meilleure cristallinité. Pour mieux comprendre l'influence de l'incorporation de Sn sur les propriétés cristallines, nous avons également déterminé la taille moyenne des cristallites utilisant le plan correspondant à l'orientation cristallographique préférée de tous les échantillons. Elle varie de 15 à 27,46 nm respectivement pour les échantillons dopés et non dopés (voir le tableau IV-6). Cette information suggère que le dopant améliore la cristallinité et confirme également la supériorité des propriétés électriques et optiques des films dopés, notamment celui contenant 7,06 % atomes d'étain.

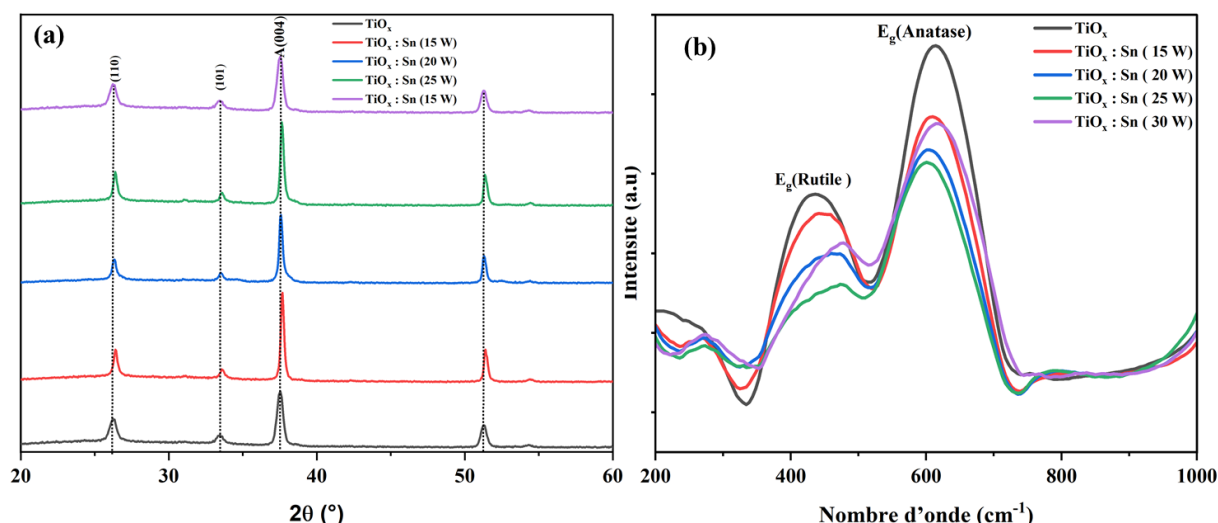


Figure IV-11: Spectres GIXRD et spectres Raman des films minces de TiO_x non dopés et dopés par l'étain : (a) spectre de diffraction ; (b) spectre Raman

Pour mieux comprendre et confirmer la présence de plusieurs phases observées par les analyses DRX, nous avons enregistré les spectres Raman (figure IV-11 b) de tous les films. L'analyse de ces spectres montre un pic dominant de la phase anatase autour de 630 cm^{-1} un pic moins intense à 445 cm^{-1} qui correspondent au mode de vibration E_g de la phase rutile du TiO_2 . Des pics similaires correspondant aux phases anatase et rutile ont été également rapportés dans la littérature pour le TiO_2 déposé par pulvérisation magnétron et dopé par l'argent [12]. On observe également une tendance inverse en termes d'intensité des pics Raman et DRX. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'intensité des pics observés en DRX dépend de la densité électronique, tandis que celle observée en Raman dépend de la polarisation des modes de vibration du matériau [13], [14].

IV.4.2 Propriétés morphologiques

La figure IV-12 présente les images MEB des différents films minces de TiO_x non dopés et dopés à différents pourcentages de Sn. Ces images confirment que les films sont dépourvus de fissures, quelle que soit la concentration de Sn. On observe que la distribution, la taille et la densification des grains sont influencées par l'augmentation de la concentration de Sn. À partir de 20 W de puissance pour la cible d'étain, on peut voir que les petits grains sphériques se sont agglomérés pour former de grands grains et des films plus denses. Ces observations qui montrent que les films sont de plus en plus denses avec l'incorporation de Sn concorde avec les mesures électriques et optiques, mais aussi à l'évolution de la taille des grains observée en

DRX. De plus, on observe également un changement de contraste sur tous les films, ce qui est probablement lié à la transparence et la composition chimique des échantillons. Ce changement de contraste est plus prononcé pour le film qui contient 7,06 % atomes de Sn, possédant les meilleures propriétés cristallines, électriques et optiques parmi les films.

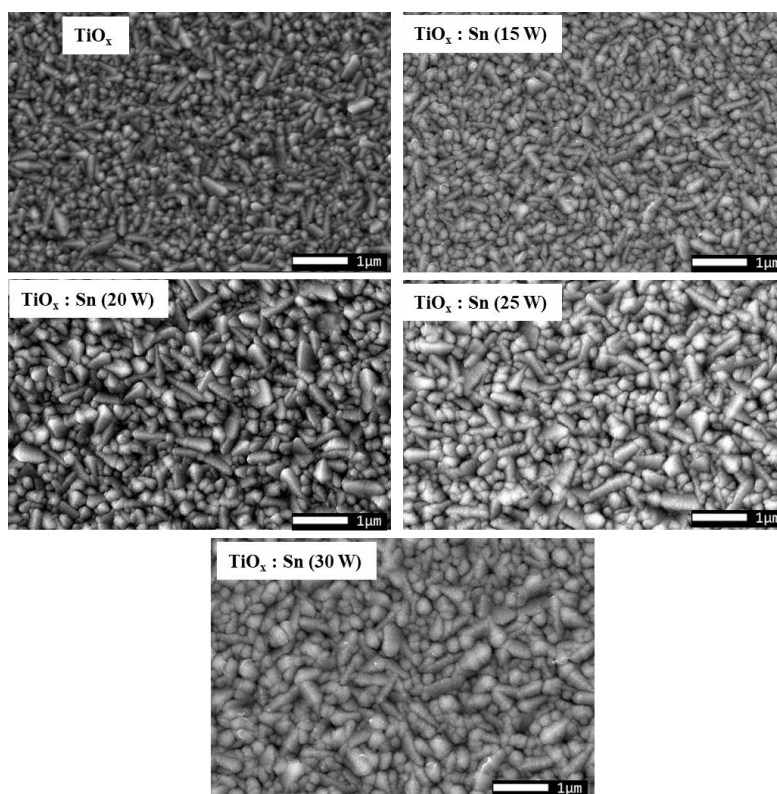


Figure IV-12: Images MEB des films minces TiO_x et TiO_x dopés à différents pourcentages d'étain.

En résumé, nous avons analysé dans cette section, l'influence du dopage par l'étain sur les propriétés structurales, optiques, électriques et morphologiques des films minces de TiO_2 déposés par co-pulvérisation magnétron réactive. Nous avons trouvé que la résistivité électrique diminue de 2,41 à 0,31 $\Omega\cdot\text{cm}$ lorsque la concentration atomique de Sn varie de 0 à 7,06 % et la transmittance augmente de 68 à 82 %. Les gaps sont de 3,25 à 3,5 eV respectivement pour l'échantillon non dopé et celui qui contient 7,06 % des atomes d'étain déposés à 25W de puissance de pulvérisation pour la cible d'étain. De plus, les analyses MEB et DRX ont révélé que cet échantillon est uniformément compact et présente une taille de grain importante. En tenant compte à la fois des propriétés optiques, électriques, structurales et morphologiques, cet échantillon (A4) présente les meilleures performances pour une application en tant que transporteur d'électrons dans les structures pérovskites régulières de type n-i-p.

IV.5 Influence du dopage par l'étain (Sn) sur les propriétés des films minces de TiO_2 déposés par PLD

IV.5.1 Élaboration des films $\text{TiO}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$

Les dépôts par ablations laser ont été réalisés tels que nous avons décrit au chapitre 2 du manuscrit. Tous les échantillons ont été déposés dans les mêmes conditions, à la température

de 500 °C, dans une chambre soumise à un vide de 3×10^{-6} mbar. La nomenclature (E0, E5, E10 et E15) des échantillons élaborés est résumée dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7: Nomenclature et pourcentages atomiques visés.

Cibles/échantillons	E0	E1	E2	E3
Pourcentages atomiques visés	0	5	10	15

Nous avons effectué plusieurs séries de dépôts et à chaque série 8 échantillons ont été élaborés.

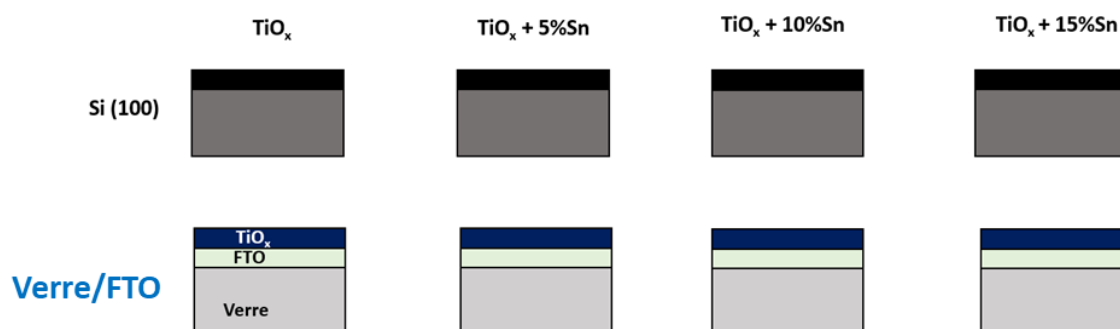


Figure IV-13: Illustration des séries d'échantillons déposés sur substrats de silicium (100) et de FTO par la technique de dépôt ablation laser

IV.5.2 Analyses des propriétés structurales par diffraction des rayons X et Raman

Les couches minces telles que déposées sur les substrats de silicium et FTO ont été caractérisées par la DRX et le Raman. Ces analyses ne révèlent aucun plan cristallin et aucun des modes ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) et ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$) Raman actifs appartenant aux trois polymorphes du TiO_2 . D'une part, nous supposons que l'absence de pic de diffraction et de modes Raman actifs sont des conséquences respectives de la température du substrat et de la faible énergie du laser pendant le processus d'ablation. La faible valeur de la fluence du laser génère probablement des particules qui arrivent à la surface du substrat avec une énergie cinétique moyenne insuffisante pour cristalliser les films [15]. D'autre part, nos dépôts ont été réalisés à 500 °C, cette température est probablement trop faible pour avoir des films minces de TiO_2 cristallins par cette technique, car il a été révélé que les films minces de TiO_2 déposés par PLD à budget thermique inférieure à 600 °C, présentent souvent une nature amorphe [16].

Dans le but de recristalliser les films, nous avons réalisé un recuit post-dépôt durant deux heures sous atmosphère d'oxygène à une pression de 10^{-4} mbar et à la température de 550 °C. Les diagrammes de diffraction des rayons X des films de TiO_x non dopé et dopés au Sn sont présentés respectivement sur les figures IV-14 a et b pour les deux types de substrats. Pour 2θ allant de 20 à 60 °, on observe des pics de faibles intensités. Les pics observés sur la figure IV-14a, pour 2θ correspondant respectivement à 27 et 56 ° appartiennent aux plans cristallins (110) et (220) de la phase rutile du TiO_2 . Quant au pic correspondant à $2\theta = 29,5^\circ$, il est probablement lié à la présence des défauts dans la couche. Concernant les films déposés sur FTO (Figure IV-14b), nous attribuons le pic situé à $2\theta = 42^\circ$ à la phase rutile et au plan cristallin (111). Les

films étant déposés sur FTO, un substrat qui lui est cristallin. Selon la carte JCPDS No.041-1445, tous les autres pics proviennent du substrat, en particulier du FTO. De même, l'analyse Raman sur les échantillons recuits montre ce début de cristallisation observé en DRX, avec une bande autour de 140 cm^{-1} qui correspond à la phase rutile du TiO_2 et les autres bandes sont liées au silicium et à des pics parasites du laser (voir la figure IV-14c).

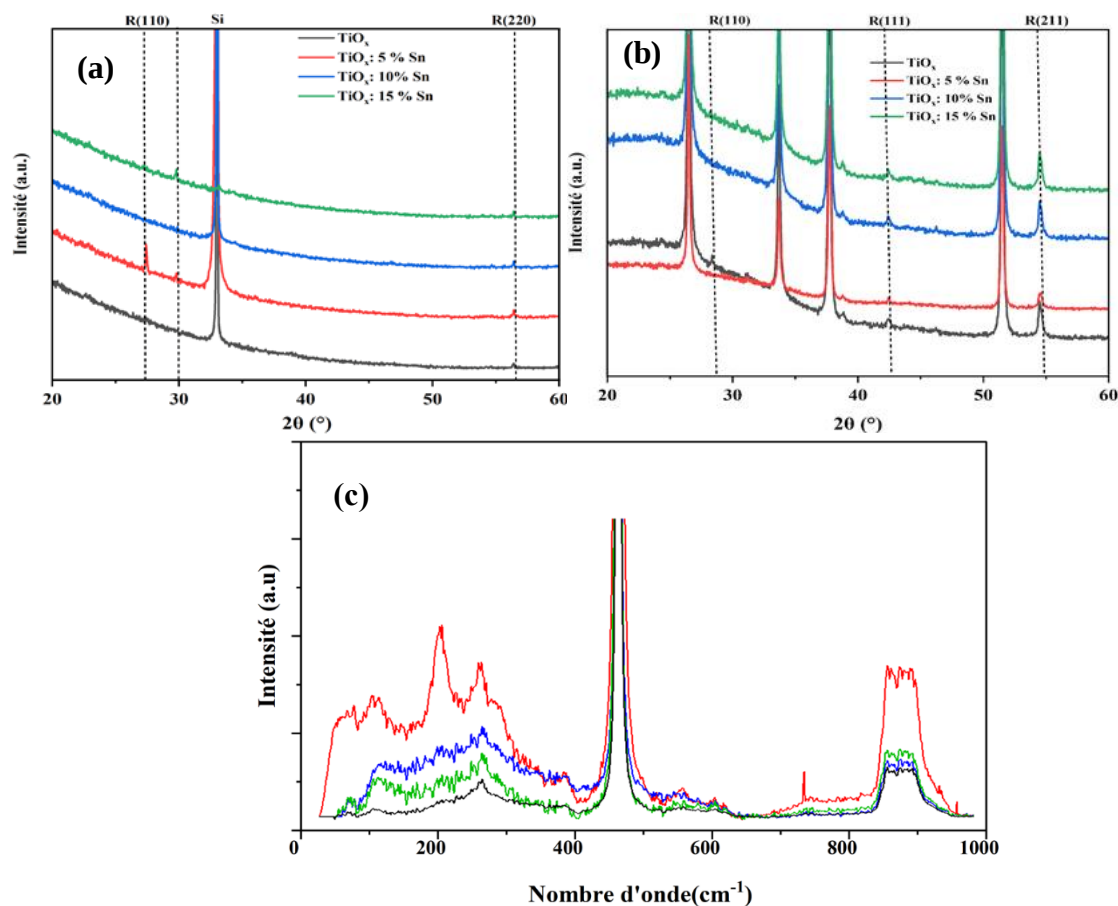


Figure IV-14: Diffractogramme et spectres Raman des échantillons de TiO_x et $\text{TiO}_x:\text{Sn}$ déposés par PLD à 500°C et recuit sous atmosphère d'oxygène pendant 2h. (a) sur substrats de Si ; (b) sur substrats FTO ; (c) sur substrat de Si

IV.5.3 Composition élémentaire des films/Analyse chimique

La coupe transversale réalisée par MEB montre que l'épaisseur des films est de 90 nm. Pour déterminer leur composition chimique, ils ont été analysés par la RBS à l'aide d'un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV. La figure IV-15 présente le spectre RBS enregistré pour les différents échantillons, alors que le tableau IV-8 présente leurs compositions chimiques.

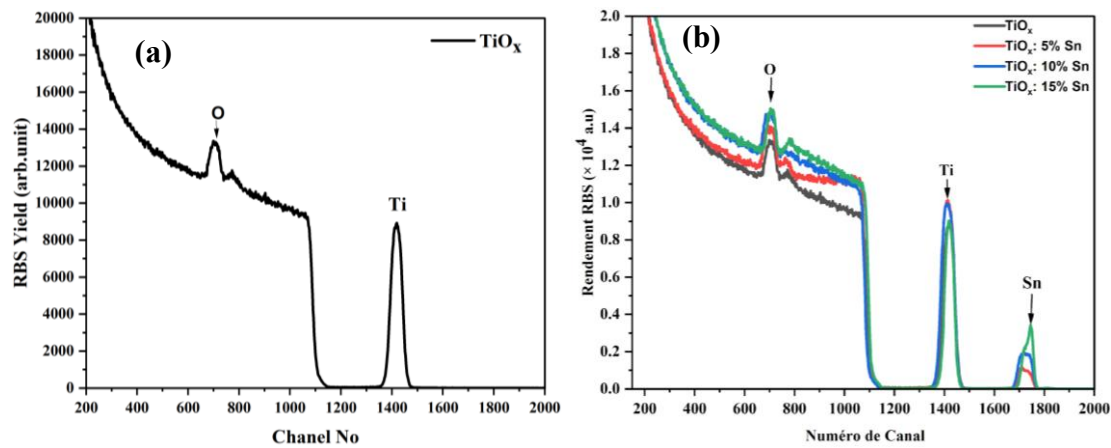


Figure IV-15: Spectres RBS des échantillons TiO_x (gauche) et TiO_x dopé (droite) par le Sn. Ces échantillons ont été déposés par la technique d'ablation laser sur substrats de silicium.

Tableau IV-8: Composition, dopant et résistivité des films

Échantillons	% de dopant Sn visé	% de dopant Sn dans les films	Ratio O/Ti	Résistivité ($\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)
E0	0	0	1,50	4,16
E5	5	5,3	1,55	3,17
E10	10	10,1	1,8	4,72
E15	15	15,1	1,48	676

Ces résultats révèlent que l'interface entre le film et le substrat est bien définie, pas de diffusion entre le film et le substrat. Ils montrent également que les films sont homogènes en profondeur et que la diffusion du Sn suit bien une tendance en fonction des pourcentages incorporés. Cependant, on observe un pic probablement lié à la présence d'impuretés qui contribuent à augmenter les lacunes d'oxygène et engendrer la formation du Ti^{3+} via une réduction du Ti^{4+} . Comme observé dans le tableau ci-dessus, le rapport O/Ti montre que les films sont très lacunaires en oxygène, avec des valeurs qui se situent entre 1,48 et 1,8. Ces résultats sont en adéquation à ceux obtenus par Tchiffo et al qui ont dopé le TiO_2 par le niobium, déposé à 10^{-6} mbar par PLD [17]. Le faible écart entre les pourcentages visés et ceux mesurés pour le dopage vient probablement de la précision de la balance utilisée pour la pesée des poudres SnO_2 et TiO_2 . L'échantillon E15 présente une déficience en oxygène, qui suggère que le matériau formé se rapproche du Ti_2O_3 au lieu du TiO_2 . La structure des cristaux de TiO_x est assez complexe, avec divers types de défauts tels que des lacunes d'oxygène, des interstitiels Ti^{3+} et Ti^{4+} et les plans de cisaillement cristallographiques. Ces défauts varient avec la déficience en oxygène, qui elle-même dépend de la température du dépôt, de la pression du gaz et des impuretés [18]. Des études supplémentaires sont nécessaires pour élucider la déficience en O_2 que présente cet échantillon.

IV.5.4 Propriétés optiques et électriques

Les propriétés optiques, en particulier la transmittance, le coefficient d'absorption et le gap des films de TiO_x dopés au Sn ont été étudiées en fonction de la concentration du dopage. Les

spectres de transmittance dans le domaine du visible ont été acquis avant et après un recuit sous atmosphère d'oxygène à 10^{-2} mbar. Les résultats sont illustrés sur les figures IV-16a, b, c et d. Nous observons une amélioration de la transmittance avec l'incorporation de Sn (voir les figures IV-16a et b), particulièrement pour l'échantillon E15, contenant 15,1 % de Sn. Cette augmentation de la transmittance s'accompagne d'une augmentation du gap qui passe de 3,01 à 3,09 eV. Cette augmentation pourrait être attribuée à une dilatation de la matrice du TiO_2 , comme nous l'avons déjà expliquée dans le chapitre III. Cependant, malgré l'amélioration de la transmittance, celle-ci reste faible et atteint une valeur maximale de 45 % après dopage. La figure IV-16b montre que le recuit n'a pas modifié les propriétés optiques. La faible évolution de la transmittance peut s'expliquer en analysant les spectres RBS qui montrent que les films sont très déficitaires en oxygène, un paramètre qui influence simultanément les propriétés électriques et optiques des couches minces de TiO_x . Cette faible transparence peut être donc attribuée aux lacunes d'oxygène qui introduisent probablement des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite, un peu en dessous de la bande de conduction. Il en résulterait une formation des Ti^{3+} au lieu de des Ti^{4+} et donc une réduction de la transparence du TiO_2 . Ces résultats sont cohérents avec la littérature qui rapporte que les films minces de TiO_2 déficitaires en oxygène sont très absorbants et possèdent une faible résistivité [17], [19].

Des résultats similaires en transmittance ont été également rapportés pour les films minces de TiO_2 dopés au gadolinium [20]. La figure IV-16d présente l'énergie des bandes interdites pour les différents échantillons que nous avons déterminées en utilisant les données expérimentales des transmittances et l'extrapolation de $(\alpha h\nu)^m$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents, pour $m = 0,5$. Ces gaps varient de 2,9 à 3,09 eV lorsque, les pourcentages de dopant incorporés varient de 5 à 15 %. On observe que le gap des différents échantillons évolue dans le même sens que leur transmittance : la transmittance est d'autant plus grande que le gap est élevé. Ces gaps pour des transitions indirectes du TiO_2 correspondent à la phase rutile et sont bien corrélés aux observations qui ont été faites par les analyses de la DRX.

Nous avons mesuré la résistivité des films à température ambiante et trouvé qu'elles se situent entre 3,17 et $676 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Les films contenant respectivement 5 et 15 % de Sn sont respectivement le plus et le moins conducteurs. La résistivité diminue de plus de 23 % lorsqu'on incorpore 5 % de Sn et augmente à nouveau avec l'augmentation de la concentration de Sn. L'amélioration des propriétés électriques peut être attribuée à la fois à l'incorporation du Sn et à la présence des lacunes d'oxygènes, puisqu'elles ont tendance à augmenter la concentration des porteurs. Cependant, nous avons remarqué que le film le plus déficient en O_2 n'est pas le plus conducteur. Cela pourrait être dû par le fait que trop de lacunes en oxygène créent du Ti^{3+} au lieu de Ti^{4+} ou alors l' O_2 est concentré dans le matériau, créant ainsi la ségrégation de Ti. Il a été démontré que la conductivité des films de TiO_x est meilleure lorsque x est compris entre 1,5 et 2 [21], [22].

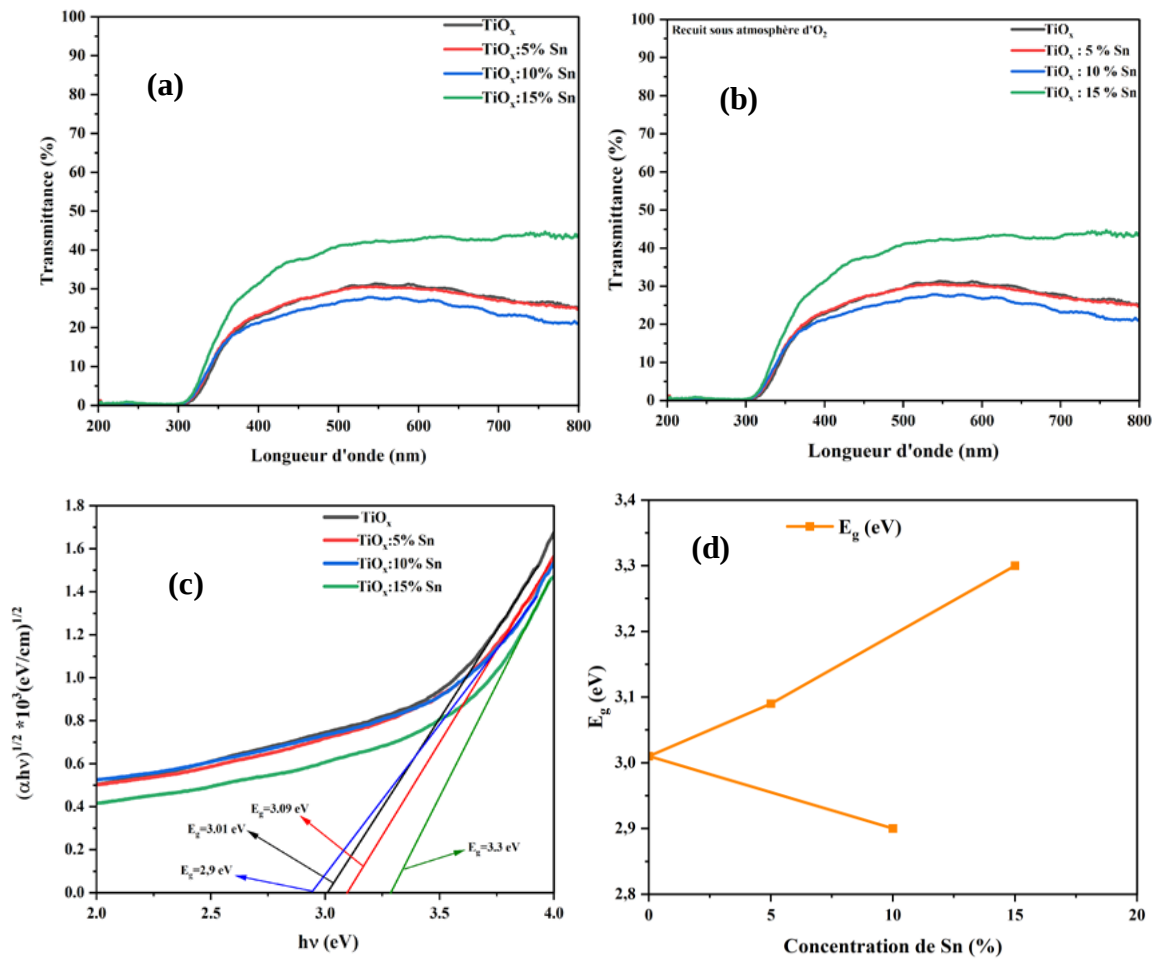


Figure IV-16: Spectres des transmittances optiques et énergie des bandes interdites des films minces de TiO₂ déposés par PLD et dopés par le Sn: (a) Transmittance avant recuit (b) Transmittance après recuit (c) gap optique et (d) évolution du gap optique en fonction de la concentration de Sn.

On observe également que 5 % de Sn engendre une diminution de la transmittance. Dans le cas de notre dopage, les ions Sn⁴⁺ remplacent les Ti⁴⁺. Selon le pourcentage de Sn, il pourrait y avoir création de défauts de surface, de niveaux d'énergie et de site d'absorptions. Il apparaît que 5 % de Sn engendre tous ces phénomènes et diminue la transmittance du TiO₂. Des résultats similaires ont été obtenus par Cao et al qui ont dopé le TiO₂ par des ions Sn⁴⁺ dans un ratio respectif de Sn et de Ti de 7 :100, à l'aide de la méthode dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma [23].

IV.5.5 Analyses des propriétés morphologiques

Les figures IV-17 a et b ainsi que IV-18 a, b, c et d présentent les micrographes des différents échantillons analysés par la microscopie électronique à balayage et la distribution de la taille des grains. L'épaisseur des films, mesurée par coupe transversale est de 90 nm. Les micrographies des échantillons non dopés révèlent une morphologie lisse et dense, caractéristiques des films minces de TiO_x déposés par PLD et déficitaires en oxygène.

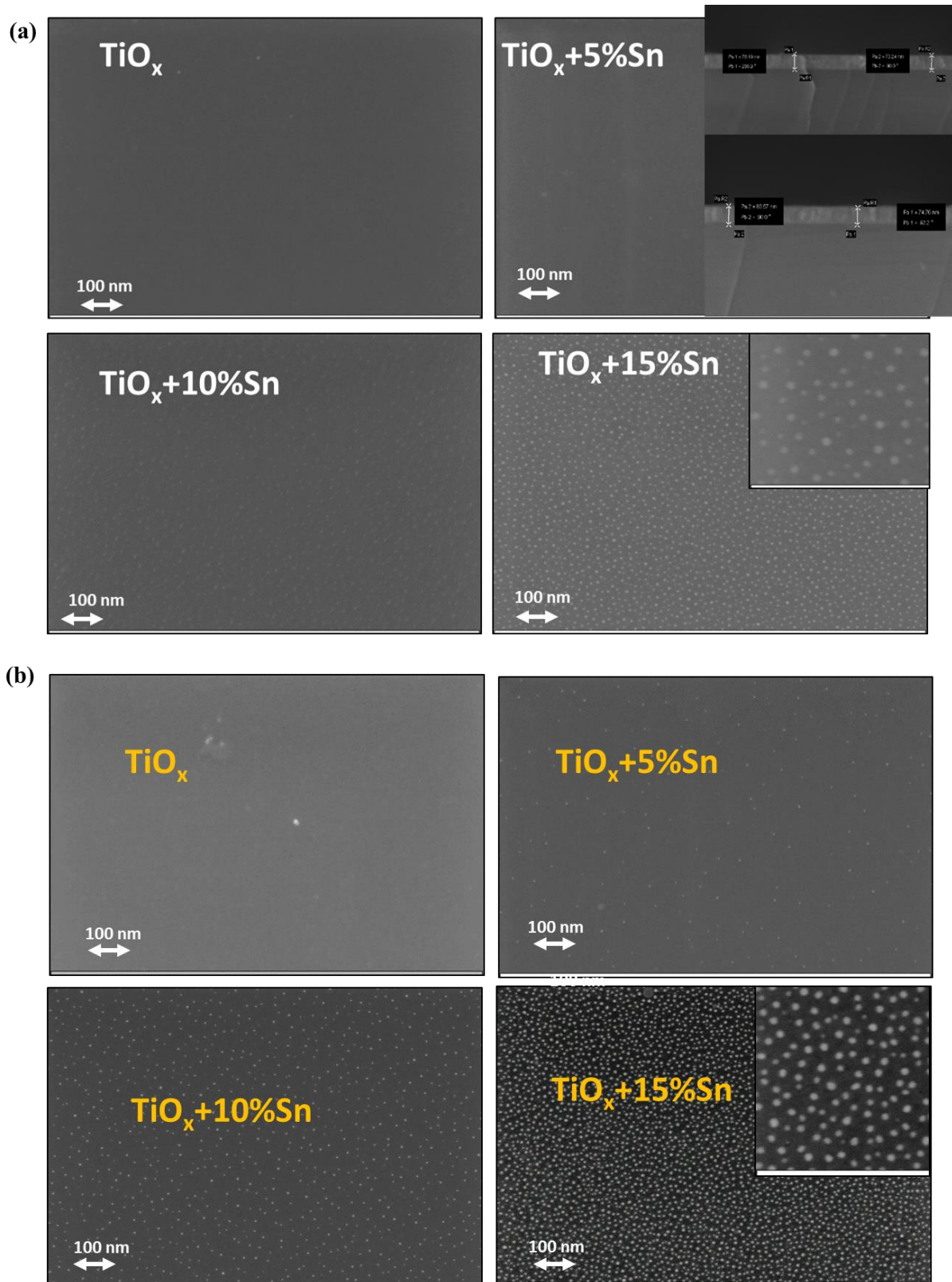


Figure IV-17: Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de films de TiO_2 non dopés et dopés par Sn déposés sur silicium par ablation laser. (a) Tels que déposés (b) Recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère oxygène.

Quant aux échantillons dopés au Sn, il apparaît une surface rugueuse et présentant localement des précipités de Sn traduisant une microstructure hétérogène avec des gouttelettes d'étain d'environ 110 nm . Ce qu'on pourrait attribuer à une hétéro-structure au lieu d'un dopage. Les

contrastes observés, plus marqués à mesure qu'on augmente la concentration de Sn, peuvent être attribués à la température de dépôt trop élevée pour l'étain, ce qui provoque un enrichissement de Sn en surface, suggérant que Sn n'a pas été complètement incorporé dans la matrice. Le Sn a été incorporé à fort pourcentage, il se peut qu'ils excèdent la solubilité limite dans le TiO_2 , ce qui pourrait résulter à la formation des clusters de SnO_2 à la surface. Les dépôts ont été réalisés à 500 °C, à cette température le Sn peut migrer et se regrouper à la surface pour former une zone riche en Sn au lieu d'être distribué dans toute la matrice. Cette évolution morphologique, associée à un changement de contraste plus prononcé pour les films recuits, modifie probablement la surface spécifique du TiO_2 . Les observations sont similaires pour les deux types de substrats, suggérant que l'effet du substrat sur les propriétés morphologiques peut être considéré comme négligeable pour nos conditions de dépôts. Les observations sur les micrographies, particulièrement les goulette d'étain, sont identiques au dopage des films minces TiO_x dopés par le gadolinium [20] . Les figures IV-18 c et d illustrent la distribution de la taille des nanoparticules. Nous observons que la taille des particules diminue avec le dopage, pour les échantillons E5 et E15 et augmente pour l'échantillon E10. Nous observons également qu'environ 20 % des particules possède des grains de taille moyenne situés entre 185 et 205 nm. Ce pourcentage diminue rapidement lorsque la taille des grains augmente. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les ions Sn^{4+} inhibent la croissance cristalline du TiO_2 , en se positionnant préférentiellement à la surface et aux joints de grains.

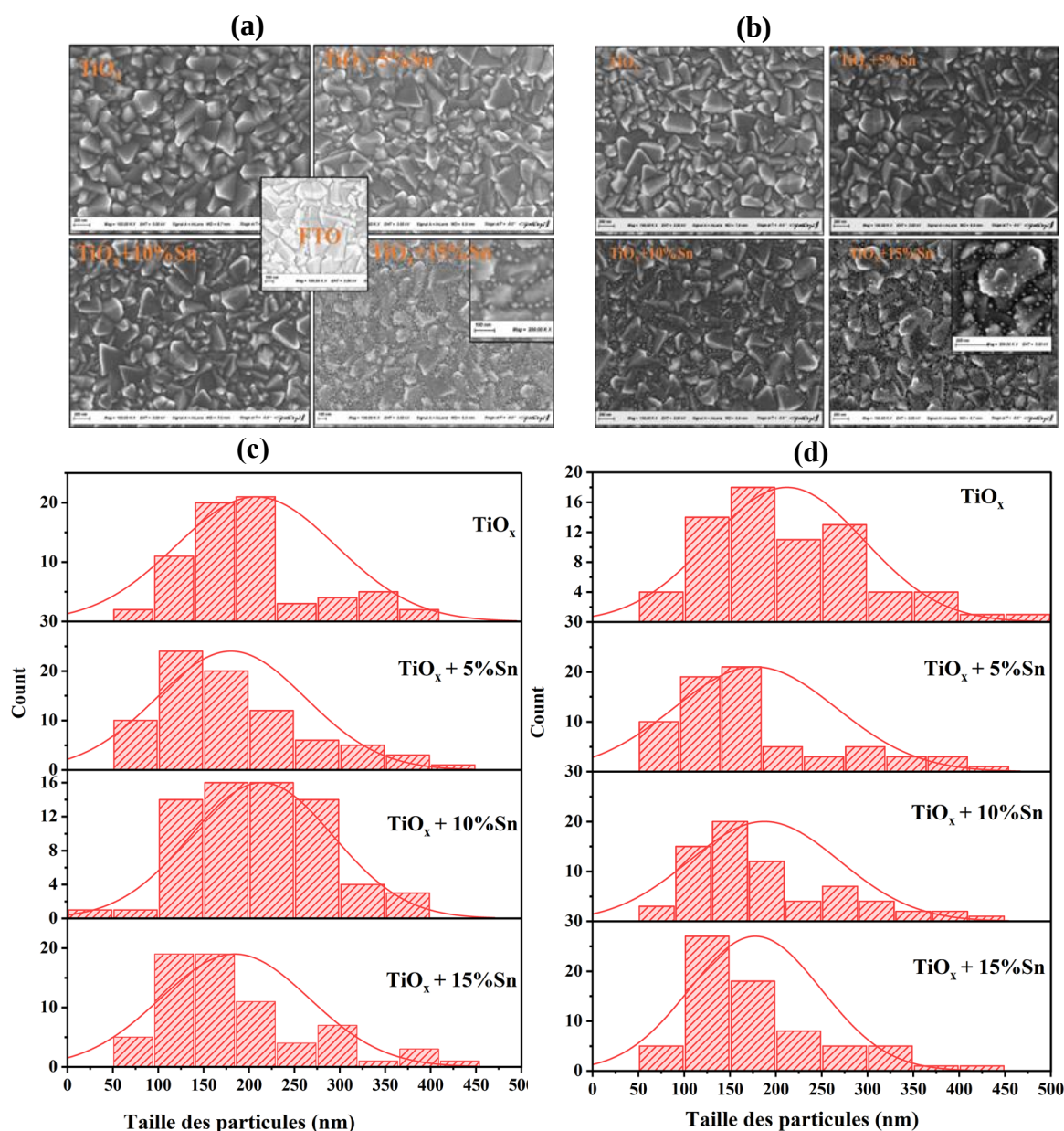


Figure IV-18: Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de films de TiO₂ non dopé et dopé par Sn déposés sur FTO par ablation laser. (c) Tels que déposés (d) Recuit à 500 °C sous atmosphère oxygène.

En résumé, le dopage du TiO₂ par le Sn déposé par ablation laser permet notamment d'améliorer les propriétés électriques du TiO₂. L'amélioration est due aux effets simultanés du dopant Sn et la présence des lacunes d'oxygène. Cependant, les propriétés optiques, notamment la transmittance des films reste relativement faible. Pour une concentration de 15 % en Sn, la transmittance augmente de 30 à 45 %.

IV.6 Simulations des performances photovoltaïques des ETLs élaborés par la technique de pulvérisation magnétron

En considérant les propriétés optiques et électriques, notamment la transmittance et la résistivité, des matériaux élaborés par pulvérisation magnétron, nous avons évalué leurs performances PV, en modélisant deux cellules solaires pérovskites à simple cation de

formamidibium (FAPbI₃) à l'aide du logiciel SCAPS-1D. La figure IV-19 présente les courbes de densité de courant en fonction de la tension en circuit-ouvert et les principaux paramètres photovoltaïques sont compilés dans le tableau IV-9. Nous observons un V_{oc} proche de 1,2 V et un FF d'environ 76 %. Ces valeurs suggèrent que les pertes par recombinaison non radiatives ainsi que la résistance série des cellules modélisées sont considérablement faibles. En effet, ces valeurs élevées sont attribuées, d'une part, à une meilleure extraction et à un meilleur transport des électrons, ainsi qu'un bon alignement des bandes d'énergie à l'interface ETL/Pvk. D'autre part, ces performances sont dues à une meilleure absorption par la pérovskite grâce à la forte transmittance des ETLs.

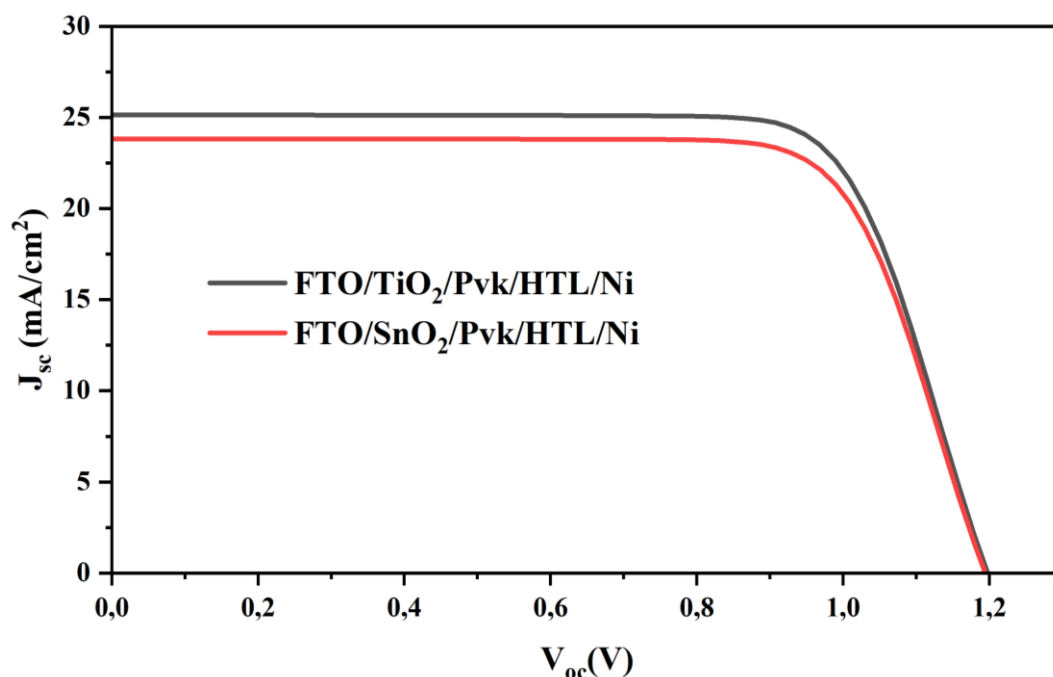


Figure IV-19: Caractéristiques courant-tension de la simulation performances photovoltaïques des cellules en prenant en considération les propriétés des ETLs que nous avons élaborés.

Tableau IV-9: Paramètres photovoltaïques des deux cellules simulées

Structures	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
FTO/TiO ₂ /FAPbI ₃ /HTL/Ni	1,19	25,13	75,81	24,02
FTO/SnO ₂ /FAPbI ₃ /HTL/Ni	1,19	26,46	75,17	23,85

Nous observons également que les performances photovoltaïques des deux cellules sont proches, ce qui concorde avec les propriétés optiques et électriques que nous avons mesurées. De plus, les paramètres photovoltaïques compilés dans le tableau IV-10 sont plus faibles que les valeurs maximales qui sont rapportées dans la littérature pour les cellules solaires à base de pérovskites. Cependant, nos résultats ont été obtenus pour une pérovskite à simple cation. Expérimentalement, le rendement de ces pérovskites reste autour de 20 %, et les rendements supérieurs sont souvent obtenus par des pérovskites à double ou triple cations, ce qui exige plus de matériaux et entraîne une augmentation du coût de la cellule. Ces ETLs ont été modélisés dans des structures pérovskites régulières de type n-i-p. Les dépôts étant réalisés sur substrats de FTO, pour réaliser la cellule, il suffit de procéder à une gravure en utilisant de l'oxyde de

zinc ou de l'acide chlorhydrique pour enlever une partie du dépôt afin d'avoir le contact avant de la cellule, soit de mettre du mercaptan (ce que nous recommandons) sur une partie du FTO pendant le dépôt. L'absorbeur de pérovskite, l'HTL ainsi que le contact métallique arrière peuvent être déposés par les méthodes classiques de spin-coating et de l'évaporation thermique.

IV.7 Bilan du chapitre

Dans ce chapitre, nos couches minces de TiO_2 et SnO_2 ont été réalisées par les techniques de pulvérisation magnétron et ablation laser. Dans le cadre du dépôt par pulvérisation magnétron, nous avons, dans un premier temps, procédé à une étude d'optimisation des pressions partielles d'oxygène et d'argon pour trouver les conditions optimales de dépôt. Les résultats ont révélé que ces films peuvent être déposés à 2 sccm d'oxygène et 5 sccm d'argon pour le dopage du TiO_2 par Sn et 5 sccm d'oxygène et 12 sccm d'argon pour le dopage du SnO_2 par Ti. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence du dopage. Ainsi, une amélioration notable des propriétés optiques et électriques a été obtenue. En particulier, pour le dopage du SnO_2 par le Ti, la transmittance est passée de 79 à 85 % et la résistivité électrique a diminué de 2,3 à 1,67 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'échantillon non dopé et un échantillon contenant 1,85 % atome de Ti, respectivement. Pour le dopage du TiO_2 par le Sn, les résultats ont révélé qu'après un dopage à une concentration atomique de 7,06 % en Sn, la transmittance augmente de 68 à 82 % et la résistivité électrique diminue de 2,41 à 0,31 $\Omega\cdot\text{cm}$. Il a été également démontré que pour une optimisation en conductivité, le film S5 contenant 1,85 % atome de Ti et de composition $\text{Sn}_{0,88}\text{Ti}_{0,12}\text{O}_2$ est le plus performant, tandis que s'agissant des propriétés optiques, l'échantillon contenant 1,58 % atome de Ti est le plus satisfaisant. La différence entre ces deux films vient du fait que les propriétés électriques et optiques des films minces d'oxydes déposés par pulvérisation magnétron et déficients en oxygène évoluent en sens opposés.

Nous avons également étudié l'effet du dopage du TiO_2 par le Sn en utilisant la technique de dépôt par ablation laser. Pour les différentes concentrations étudiées, les propriétés optiques ont montré une amélioration significative seulement lorsque la concentration de Sn atteint 15 %. Néanmoins, la transmittance de ces films autour de 50 % reste faible par rapport à leur application comme ETL. Cependant, ces résultats ont montré que les propriétés électriques, en particulier la résistivité a diminué considérablement pour une concentration en Sn de 5 %. Après analyses, nous avons associé ces faibles transmittances ainsi que la bonne conductivité à la déficience en oxygène et l'incorporation de Sn. Les échantillons déposés par pulvérisation magnétron réactive, présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications, notamment en tant qu'ETL des structures pérovskite.

Le tableau ci-dessous, présente un résumé des principaux résultats de ce chapitre comparés à la littérature. Ce tableau montre que nos résultats sont dans certains cas supérieurs à la littérature tout ayant les avantages suivants : Technique dépôt à basse température, reproductibilité et adaptation pour une production à grande échelle. Ces résultats confirment que notre approche pour la fabrication des ETLs par la technique de pulvérisation magnétron réactive est très prometteuse.

Tableau IV-10: Résumé des propriétés optiques et électriques mesurées dans ce travail ainsi que quelques valeurs issues de la littérature

Référence	Matériau	Méthode de dépôt	Traitement/ Conditions	Transmittance(%)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Présent travail	$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$	PVD magnétron	100 °C,	85	0,067 -1,67
	$\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	PVD magnétron	225 °C	82	2,41- 0,30
	$\text{TiO}_x:\text{Sn}$	PLD	500 °C	50	$(676-3,17) \times 10^{-3}$
[12]	$\text{TiO}_x:\text{Ag}$	PVD magnétron	400 °C	62	0,776
[24]	TiO_2	Spin-coating	500 °C	78-92	$1,8 \times 10^{-4}$ - 3×10^{-5}
[25]	$\text{SnO}_2:\text{Ti}$	Sol-gel	500 °C	74	aucun
[26]	$\text{SnO}_2:\text{Ni}$; $\text{SnO}_2:\text{Zn}$	Hydrothermale	500 °C	aucun	$3,23 \times 10^2$ - $7,22 \times 10^3$
[27]	TiO_x	PVD magnétron	300°C	70-79	$50,8 \times 10^{-3}$

Références bibliographiques

- [1] T. Kubart, D. Depla, D. M. Martin, T. Nyberg, et S. Berg, « High rate reactive magnetron sputter deposition of titanium oxide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 22, 2008, Consulté le: 17 octobre 2025.
- [2] A. F. Khan, M. Mehmood, A. M. Rana, M. T. Bhatti, et A. Mahmood, « Optical characterization of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO₂ thin films », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 26, n° 7, p. 077803, 2009.
- [3] Y. Zakaria, B. Aïssa, T. Fix, S. Ahzi, S. Mansour, et A. Slaoui, « Moderate temperature deposition of RF magnetron sputtered SnO₂-based electron transporting layer for triple cation perovskite solar cells », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, p. 9100, 2023.
- [4] À. Diéguez Barrientos, A. Romano Rodríguez, A. M. Vilà i Arbonès, et J. R. Morante i Lleonart, « The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles », 2001, Consulté le: 10 février 2026.
- [5] S. K. Tripathy, « Refractive indices of semiconductors from energy gaps », *Opt. Mater.*, vol. 46, p. 240-246, 2015.
- [6] N. Haddad, H. Mahdhi, N. Ihzaz, F. Ghribi, Ş. Tălu, et Z. B. Ayadi, « Structural, Optical, and Electrical Properties of Antimony-Doped SnO₂ Nanoparticles and RF-Sputtered Thin Films », *Ceram. Int.*, 2025, Consulté le: 17 octobre 2025.
- [7] K. Bouras *et al.*, « Cu(InGa)Se₂ Solar Cell Efficiency Enhancement Using a Yb-Doped SnO_x Photon Converting Layer », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, n° 7, p. 5094-5102, juill. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00771.
- [8] H. Baqandwan, S. A. M. Samsuri, M. M. Halim, et M. Z. Pakhuruddin, « Nanostructured TiO₂ thin films sputtered at room temperature as electron transport layer for flexible perovskite solar cell applications: impact of varying RF power », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 679, p. 415788, 2024.
- [9] A. F. Khan, M. Mehmood, A. M. Rana, et M. T. Bhatti, « Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO₂ thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 20, p. 8562-8565, 2009.
- [10] C. Bittencourt *et al.*, « Influence of the deposition method on the morphology and elemental composition of SnO₂ films for gas sensing: atomic force and X-ray photoemission spectroscopy analysis », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 92, n° 1-2, p. 67-72, 2003.
- [11] P. Mazzolini, P. Gondoni, V. Russo, D. Chrastina, C. S. Casari, et A. Li Bassi, « Tuning of Electrical and Optical Properties of Highly Conducting and Transparent Ta-Doped TiO₂ Polycrystalline Films », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 13, p. 6988-6997, avr. 2015, doi: 10.1021/jp5126156.
- [12] H. B. Sawa, M. E. Samiji, et N. R. Mlyuka, « Influence of Substrate Temperature on the Properties of Reactive DC Magnetron Co-Sputtered Ag-doped TiO₂ Thin Films », *Tanzan. J. Eng. Technol.*, vol. 44, n° 1, p. 1-17, 2025.
- [13] A. Orlando *et al.*, « A comprehensive review on Raman spectroscopy applications », *Chemosensors*, vol. 9, n° 9, p. 262, 2021.
- [14] T. S. Koritsanszky et P. Coppens, « Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis », *Chem. Rev.*, vol. 101, n° 6, p. 1583-1628, juin 2001, doi: 10.1021/cr990112c.
- [15] A. K. Kunti, K. C. Sekhar, M. Pereira, M. J. M. Gomes, et S. K. Sharma, « Oxygen partial pressure induced effects on the microstructure and the luminescence properties of pulsed laser deposited TiO₂ thin films », *AIP Adv.*, vol. 7, n° 1, 2017, Consulté le: 17 octobre 2025.
- [16] L. S. Hsu et D. Luca, « Substrate and annealing effects on the pulsed-laser deposited TiO₂ thin films », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 5, n° 4, p. 841-848, 2003.

- [17] C. Tchiffo-Tameko *et al.*, « IR emission and electrical conductivity of Nd/Nb-codoped TiO_x ($1.5 < x < 2$) thin films grown by pulsed-laser deposition », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, p. 1062-1068, 2016.
- [18] U. Diebold, « The surface science of titanium dioxide », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, n° 5-8, p. 53-229, 2003.
- [19] G. Balakrishnan, V. R. Bandi, S. M. Rajeswari, N. Balamurugan, R. V. Babu, et J. I. Song, « Effect of oxygen partial pressure on microstructural and optical properties of titanium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition », *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n° 11, p. 4901-4906, 2013.
- [20] P. Nagaraju, Y. Vijayakumar, et M. V. Ramana Reddy, « Effect of oxygen partial pressure on the microstructural, optical and gas sensing characterization of nanostructured Gd doped ceria thin films deposited by pulsed laser deposition », *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 5, n° 4, p. 402-409, 2017.
- [21] T. Leichtweiss *et al.*, « Amorphous and highly nonstoichiometric titania (TiO_x) thin films close to metal-like conductivity », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 18, p. 6631-6640, 2014.
- [22] D. Corradini, Y. Ishii, N. Ohtori, et M. Salanne, « DFT-based polarizable force field for TiO_2 and SiO_2 », *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 23, n° 7, p. 074005, 2015.
- [23] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, et P. Yue, « Improved photocatalytic activity of Sn^{4+} doped TiO_2 nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *New J. Chem.*, vol. 28, n° 2, p. 218-222, 2004.
- [24] T. M. Mukametkali *et al.*, « Effect of the TiO_2 electron transport layer thickness on charge transfer processes in perovskite solar cells », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 659, p. 414784, 2023.
- [25] K. Sakthiraj et K. Balachandrakumar, « Influence of Ti addition on the room temperature ferromagnetism of tin oxide (SnO_2) nanocrystal », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 395, p. 205-212, 2015.
- [26] K. Monga, M. Aggarwal, V. Singh, et S. Chaudhary, « Zinc and [Zinc, Nickel]: Co-doped SnO_2 nanoparticles as prospective electron transport layer materials for efficient lead free- MASnI_3 perovskite solar cells », *Chem. Phys. Impact*, vol. 8, p. 100651, 2024.
- [27] H. Baqandwan, S. A. M. Samsuri, M. M. Halim, et M. Z. Pakhuruddin, « Nanostructured TiO_2 thin films sputtered at room temperature as electron transport layer for flexible perovskite solar cell applications: impact of varying RF power », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 679, p. 415788, 2024.

Chapitre V : Effet des additifs biosourcés et carbonés sur les propriétés optoélectroniques et structurales des pérovskites hybrides halogénées et sur leurs performances photovoltaïques simulées

L'objectif de ce chapitre est d'étudier, d'une part, l'effet des additifs chlorophylle, mesquitol et embellin sur les propriétés structurales et optoélectroniques d'une pérovskite à double cation, riche en formamidinium ; et d'autre part, l'effet des additifs de carbone sur une structure pérovskite à l'aide du logiciel de simulation SCAPS-1D. La figure V-1 présente le résumé de l'approche développée, en montrant, d'une part, les différentes caractérisations qui ont été effectuées sur l'absorbeur de pérovskite et, d'autre part, les différents paramètres du carbone que nous avons fait varier.

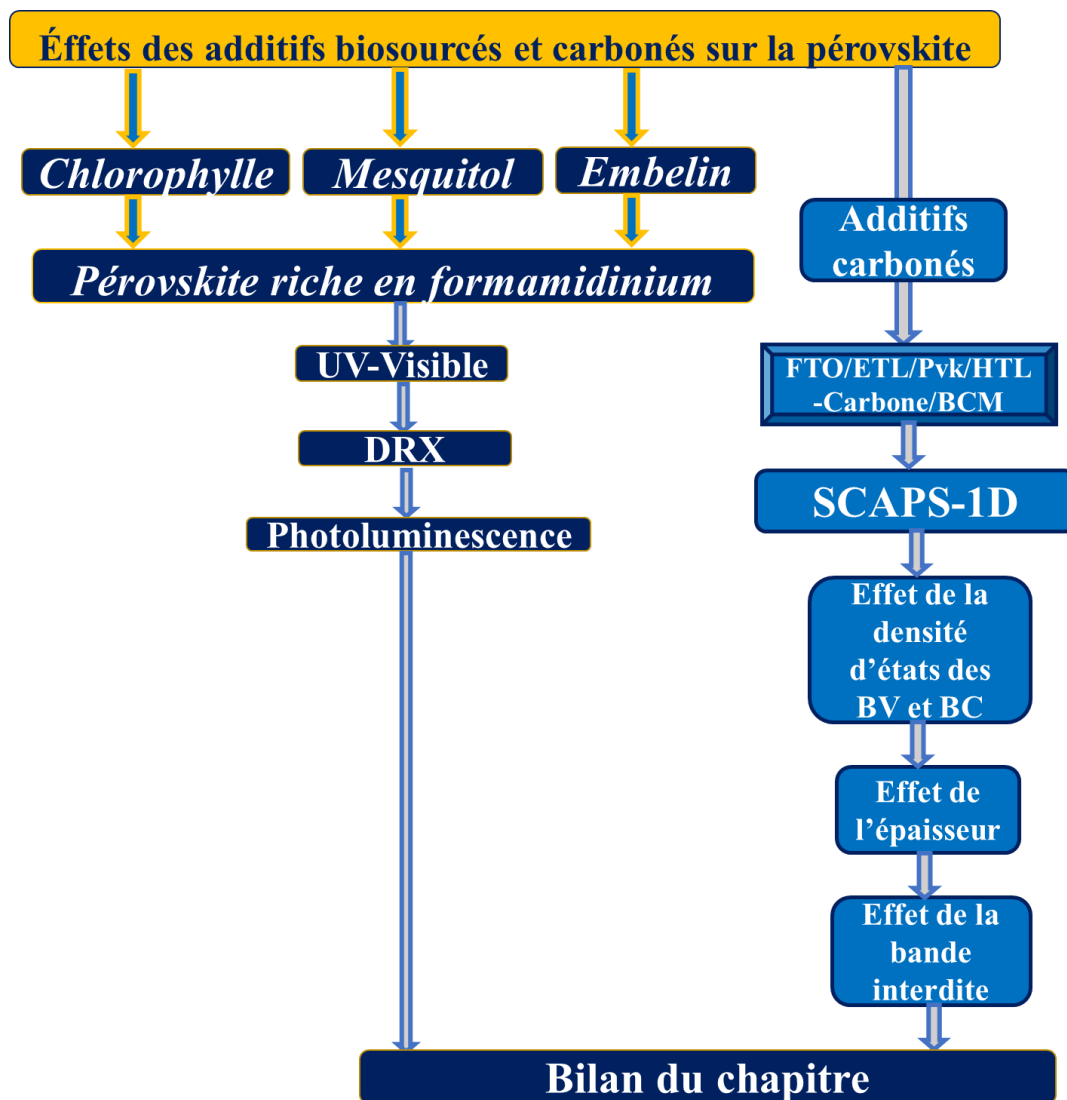


Figure V-1: Illustration des différentes réalisations du chapitre

V.1 Matériaux et élaboration des films

V.1.1 Matériaux

Sauf indication contraire, les matériaux commerciaux ont été utilisés tels quels, sans aucune purification supplémentaire. Ces matériaux ont été commandés chez Solaronix, Thermo Fisher et Sigma-Aldrich. Ils comprennent: des substrats FTO, iodure de plomb (II) (PbI_2 , 99,99 %), iodure de formamidinium (FAI), iodure de méthylammonium (MAI), 2,2',7,7'-tétrakis (N,N-di-p-méthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène (Spiro-OMeTAD), Bromure de méthyl ammonium (MABr), bis(trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium (Li-TSFI), ainsi que du 4-tert-butylpyridine (tBP). Ils ont tous été utilisés en tant que solutés. Les autres composés chimiques, tels que l'acétone, l'acétonitrile (99,8 %), le chlorobenzène, le diméthylsulfoxyde (DMSO ; 99,9 %), l'isopropanol (IPA) et le N, N-diméthylformamide (DMF ; 99,8 %), ont été utilisés comme solvants. Les additifs naturels ont été collectés au Kenya. L'embelin a été extrait de la plante *Embelia schimperi*, le mesquitol de *Prosopis juliflora* et la chlorophylle de *Nicandra physalodes*.

V.1.2 Préparation des films

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats FTO qui ont été nettoyés selon la procédure que nous avons présentée au chapitre 4. Tout d'abord, 1,3 M de PbI_2 , obtenu en dissolvant 599,3 mg de poudre de PbI_2 dans un mélange de 1 mL de DMF/DMSO (0,95 : 0,05, V/V). Afin d'étudier l'effet des additifs seuls, 1 mg d'embelin et 1 mg de mesquitol ont été séparément dissous dans un mélange de 1000 μL de DMF/DMSO 0,95 : 0,05 V/V. La chlorophylle a été extraite comme solvant. Ces trois solutions ont été respectivement incorporées dans des solutions de 200 μL de PbI_2 dans les ratios suivants. Dans le cas d'embelin, des ratios à 2,5 ; 5 et 10 %, ont été réalisés par ajout de 5, 10 et 20 μL d'embelin respectivement dans 200 μL de PbI_2 . Dans le cas du dopage par le mesquitol, des concentrations de 0,5 ; 2,5 et 5 % ont été réalisés. Enfin, pour l'additif de chlorophylle, des concentrations de 0,5 ; 1 et 2,5 % ont été réalisées. Les solutés de la partie organique (FAI+MAI+MABr) ont été mélangés dans un rapport de 10 : 1 : 1 mg et dissous dans 1 mL d'isopropanol (IPA). Toutes les solutions ont été agitées sur un agitateur magnétique pendant 20 minutes. Les dépôts de la partie inorganique, le PbI_2 non dopé et dopé par les différents additifs, ont été effectués à 1500 tours par minute, pendant 30s, puis recuits à 70 °C sur une plaque chauffante pendant une minute avant de les laisser refroidir à température ambiante. La partie organique a été centrifugée à 1300 tours/min pendant 30 s. Après avoir été retirés de la tournette, les échantillons ont été rapidement déposés sur une plaque chauffante pour subir un recuit à 130 °C pendant 15 min avant de les laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Les figures ci-dessous résument de manière synthétique les différents échantillons qui ont été préparés ainsi que les étapes de dépôt de ces absorbeurs pérovskites.

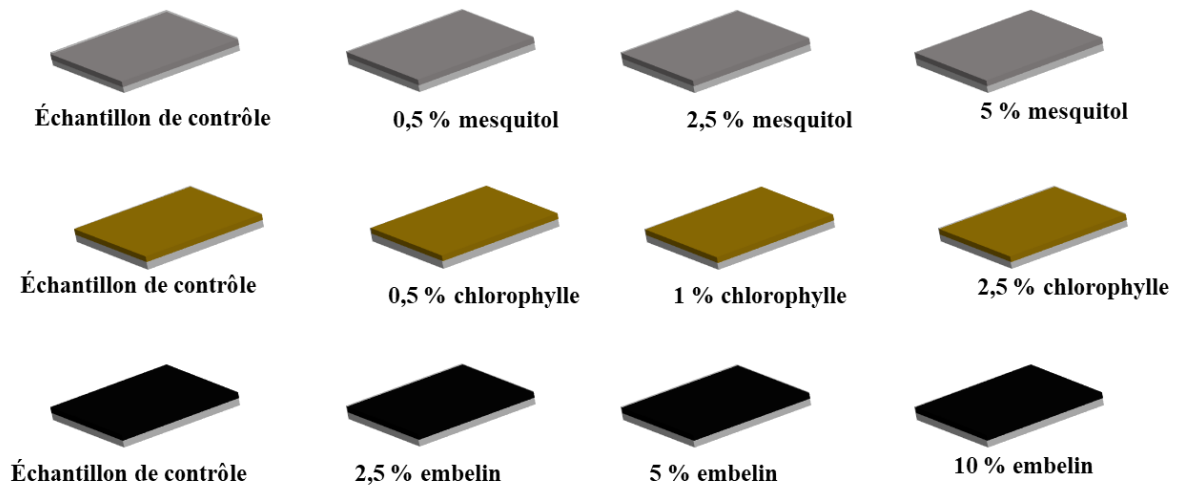


Figure V-2: Synthèse des trois séries de dopage de l'absorbeur

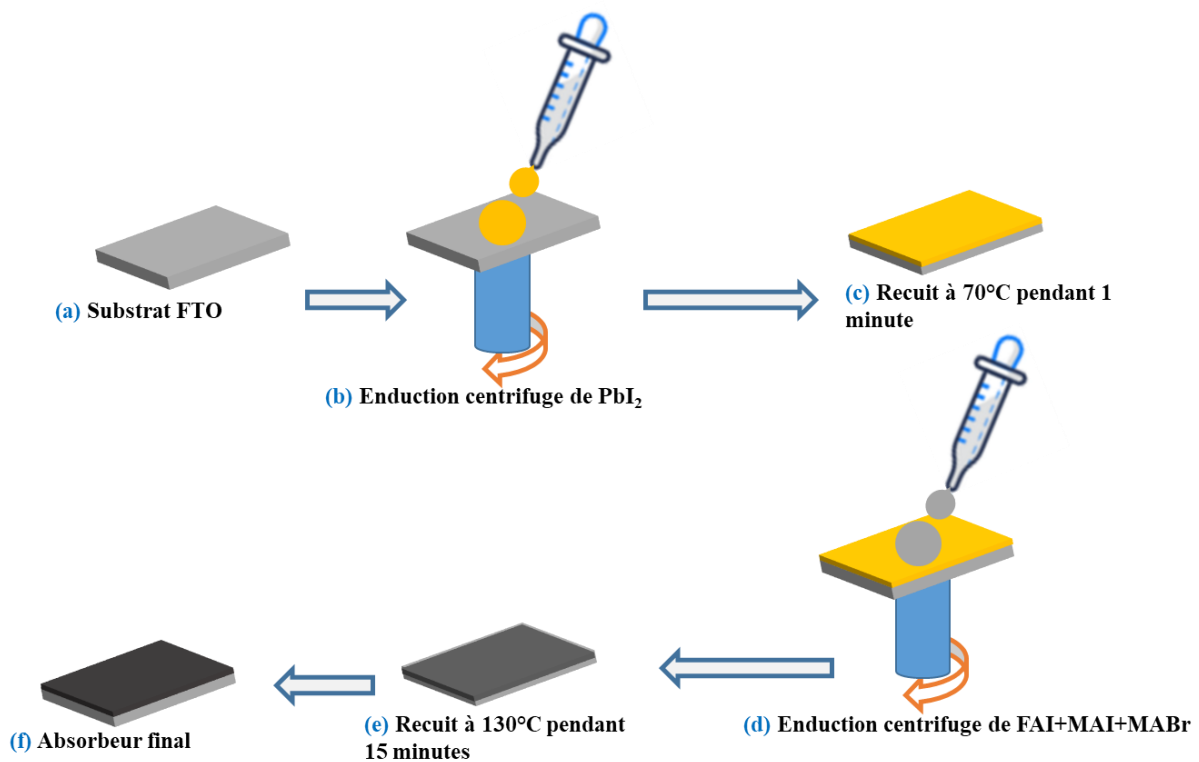


Figure V-3: Différentes étapes de dépôt de la couche active

V.2 Résultats et discussions

V.2.1 Influence de la chlorophylle sur les propriétés structurales de la pérovskite

La figure V-4 présente les résultats de la DRX (obtenus en configuration $\theta/2\theta$) des films minces dopés par la chlorophylle pour 2θ , allant de 10 à 55°. D'une part, on observe que tous les films possèdent la même orientation préférentielle suivant le plan cristallographique (100). Pour $2\theta = 14^\circ$ nous observons un pic dominant, confirmant la formation de la phase pérovskite photo-active du formamidinium (α -FAPbI₃). Nous observons également que

l'échantillon contenant 0,5 % de chlorophylle présente une structure atomique plus ordonnée, traduite par une plus grande intensité de son pic d'orientation préférentielle. D'autre part, à l'exception de l'échantillon contenant 0,5 % de chlorophylle, il apparaît un pic à $2\theta = 13^\circ$, correspondant au plan cristallographique (001) de PbI_2 . Ce pic peut être attribué à la présence résiduelle du PbI_2 dans les films. Des résultats similaires ont été obtenus par Muhammad et al qui ont étudié l'effet de la température sur les pérovskites à double cations de FA^+ et MA^+ [1]. Les pics à $2\theta = 24,6^\circ$ et $26,5^\circ$, ainsi que ceux à $31,7^\circ$ et $37,7^\circ$ appartiennent respectivement à la phase hexagonale et la structure cubique du formamidinium [2].

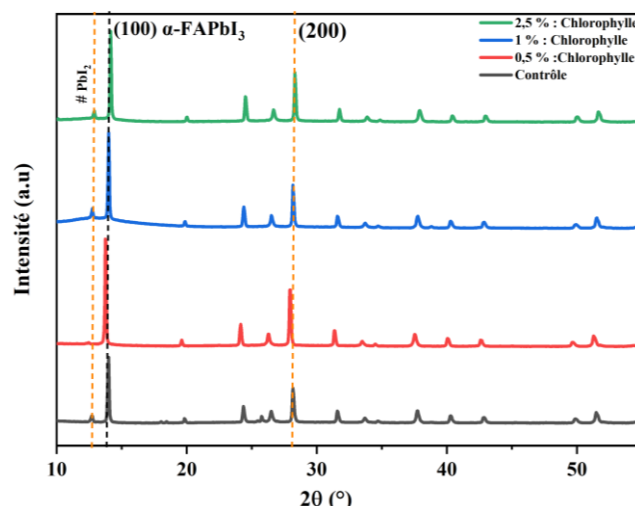


Figure V-4: Diffractogramme des couches minces pérovskites riche en formamidinium dopé par la chlorophylle

Pour approfondir l'étude sur les propriétés structurales, nous avons déterminé la taille moyenne des cristallites de la phase pérovskite en utilisant le plan cristallin (100). Il a été trouvé que les cristallites possèdent une taille moyenne qui varie de 34,7 à 65,2 nm. Pour une concentration de 0,5 %, on observe une légère augmentation de la taille des cristallites avec l'incorporation de l'additif. Par contre, cette taille diminue fortement, par rapport à la référence, pour des concentrations de chlorophylle supérieures. Ces valeurs sont compilées dans le tableau V-1. Ces résultats suggèrent que seule la concentration de 0,5 % de la chlorophylle induit une légère croissance des grains. Ces informations suggèrent que 0,5 % de chlorophylle s'est localisé de manière à diminuer les défauts aux joints de grains et améliore les propriétés optoélectroniques [3]. Elles suggèrent également que 0,5 % de chlorophylle correspond à la valeur optimale pour les différentes concentrations étudiées. La diminution de la taille des cristallites pour des concentrations supérieures à 0,5 % pourrait être due à la chlorophylle, qui limite la cristallisation du formamidinium, en raison de l'incompatibilité de la taille des molécules. Des observations similaires ont été faites pour le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dopé par le KMnO_4 [4].

Tableau V-1: Évolution de la taille des cristallites en fonction de la concentration de dopant

Échantillons	FHWM (rad)	Taille des grains (nm)
Contrôle	0,125	63,8
Chlorophylle :0,5 %	0,123	65,2
Chlorophylle :1 %	0,125	34,7
Chlorophylle :2,5 %	0,180	46,9

V.2.2 Propriétés optiques des pérovskites dopées par la chlorophylle

La figure V-5 présente le spectre d'absorption des films. La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour déterminer la structure de la chlorophylle. La figure V-5a montre que les maximums d'absorption de la chlorophylle sont autour de 410 et 666 nm, ce qui est cohérent aux résultats rapportés par Feria et al [5]. Le spectre d'absorbance (figure V-5b) montre que les films absorbent dans toute la région de l'UV-visible avec un seuil d'absorption situé à environ 800 nm. Ce seuil d'absorption correspond bien à celui de la pérovskite 3D FAPbI₃. Ce spectre montre également que le film contenant 0,5 % présente la meilleure absorption, suggérant que 0,5 % se rapproche de la concentration optimale pour ce type de dopage. Pour les différentes concentrations de chlorophylle, l'énergie de la bande interdite estimée par la méthode Tauc (figure V-6) a diminué, passant de 1,54 eV pour l'échantillon non dopé à 1,53 eV pour le film contenant 0,5 % de chlorophylle. Ensuite, cette énergie a augmenté jusqu'à atteindre 1,6 eV pour une concentration de 2,5 % de chlorophylle (figure V-6). Ces variations de l'énergie de la bande interdite pourraient jouer un rôle clé dans l'amélioration des performances de la cellule pérovskite. Elles pourraient permettre d'ajuster le décalage des bandes d'énergie aux interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL, ce qui influencerait directement le V_{oc} et le FF de la cellule.

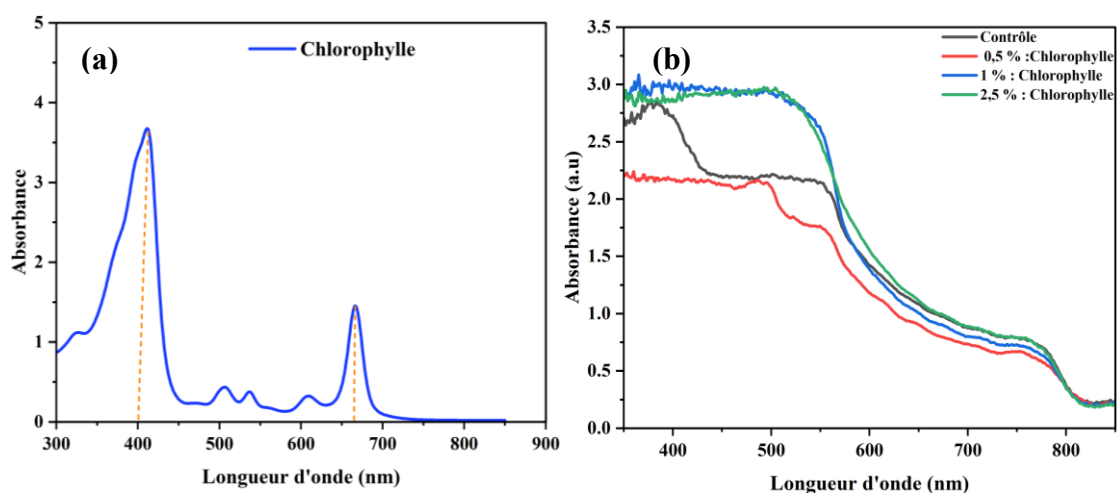


Figure V-5: Spectres d'absorption de la solution de chlorophylle et des différents films minces. (a) solution de chlorophylle, (b) films minces de pérovskites

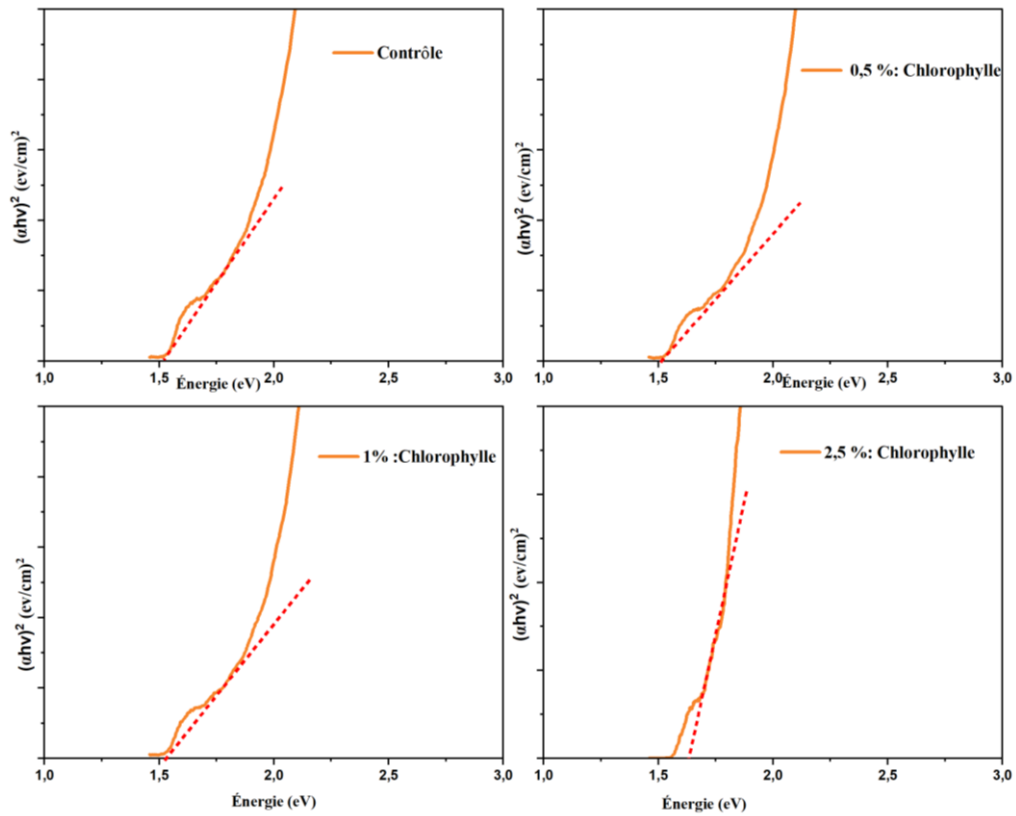


Figure V-6: Graphiques de l'énergie des bandes interdites des films minces de pérovskite dopés par différentes concentrations de la chlorophylle

Pour mieux comprendre les propriétés d'absorption et étudier les défauts, nous avons enregistré le spectre de photoluminescence (PL) à température ambiante en utilisant une source excitatrice 375 nm de longueur d'onde (figure V-7). Tous les films présentent un unique pic de PL centré autour de 785 nm, ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite pour une pérovskite au formamidinium contenant du brome. La présence du brome tend souvent à augmenter le gap [6]. Nous observons que l'intensité des pics PL varie considérablement selon le pourcentage de chlorophylle. Comme observé sur la figure, elle est maximale pour 2,5 % de chlorophylle, tandis que celui qui est dopé à 0,5 % montre une intensité légèrement supérieure à celle de l'échantillon de référence et celui dopé à 1 %. Cette augmentation, particulièrement marquée à 2,5 %, suggère une réduction des recombinaisons non radiatives, probablement due à une passivation des défauts par les groupes fonctionnels de la chlorophylle. Cette hypothèse est cohérente avec les travaux de Wang et al.[7], qui ont montré que des dérivés de la chlorophylle améliorent les propriétés optoélectroniques des pérovskites tout en limitant les recombinaisons non radiatives.

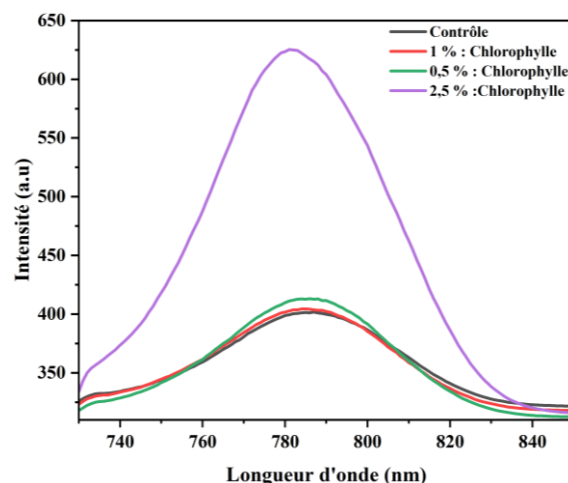


Figure V-7: Spectres de photoluminescence des films de pérovskite dopés par différentes concentrations de chlorophylle, excités à 375 nm par la face de dépôt.

V.3 Influence du mesquitol et de l'embelin sur les propriétés structurales et optiques

Les figures V-8a et b, présentent respectivement les diffractogrammes des différents films dopés par différents pourcentages de mesquitol, enregistrés pour 2θ allant de 10° à 55° . Ces diagrammes confirment la formation de la phase pérovskite photo-active tétragonale du formamidinium. Pour $2\theta = 14^\circ$, on observe une orientation cristallographique préférentielle suivant le plan (111) pour le mesquitol. Les intensités des pics augmentent avec le dopage, mais elles restent moins intenses que celle l'échantillon de contrôle. Ces observations suggèrent que les additifs ont amélioré la cristallinité pour les films dopés, avec un pic plus intense, en particulier pour $2\theta = 14^\circ$. De plus, le film contenant 2,5 % de mesquitol présente une orientation préférentielle (111) et des grains de plus grande taille, ce qui facilitera le transport des porteurs de charge. Concernant le dopage par embelin, on observe sur la figure V-8 que l'intensité des pics correspondant à la concentration de 10 % d'embelin diminue fortement. Bien qu'il soit difficile de conclure sur la cristallinité de ces échantillons, il apparaît que 2,5 % d'embelin serait la meilleure concentration en termes de cristallinité. Les pics correspondant à $2\theta=28^\circ$, 31° , 38° et 52° appartiennent à tous à la phase pérovskite du FAPbI_3 . Cependant, les autres pics de plus faible intensité, appartiendraient à l'embelin, mais cela reste à confirmer, puisqu'il n'y a pas d'études antérieures ou une base de données pour confirmer cette attribution. L'évolution de la taille moyenne (D) des cristallites en fonction de la concentration des additifs est présentée dans le tableau V-2 pour le mesquitol ainsi que l'embelin. Comme illustré sur le spectre de diffraction, l'échantillon contenant 2,5 % de mesquitol présente des cristallites de plus grande taille.

Tableau V-2: Évolution de la taille des cristallites en fonction de la concentration des additifs mesquitol et embelin

Concentration Mesquitol	D (nm)	Échantillons dopés par Embelin	D (nm)
Contrôle	67,40	Contrôle	15,48
0,5 %	38,12	2,5 %	50,28
2,5 %	69,10	5 %	31,34
5 %	58,45	10 %	15,45

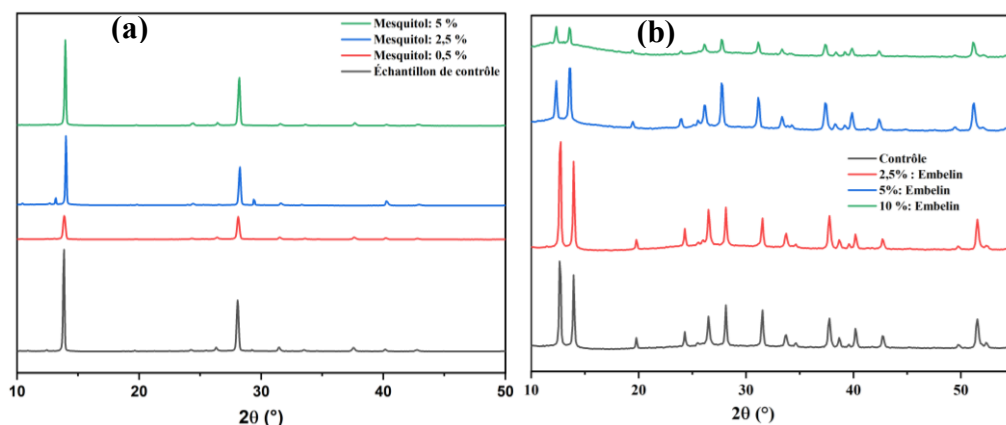


Figure V-8: Diffractogramme des couches minces de pérovskites riche en formamidinium dopées respectivement par mesquitol et embelin

V.4 Influence du mesquitol et de l’embelin sur les propriétés structurales et optiques

La formation de la phase pérovskite des films minces de pérovskite dopés au mesquitol et à l’embelin est également vérifiée par spectroscopie d’absorption UV-Visible. Les spectres d’absorption de ces films sont présentés sur la figure V-9. Ces spectres montrent qu’à l’exception de celui contenant 10 % d’embelin, les échantillons absorbent dans tout le domaine du visible. Tous les films contenant les additifs présentent une plus forte absorption, en particulier dans la gamme de longueurs d’onde allant de 400-820 nm. Les plus fortes absorptions ont été observées pour 2,5 % de mesquitol et 5 % d’embelin (figure V-9 a et b). Ces échantillons montrent un seuil d’absorption situé à environ 820 nm, correspondant à une bande interdite de 1,51 eV, ce qui correspond bien à la bande interdite rapportée pour le FAPbI₃ par Zhang et al [8] .

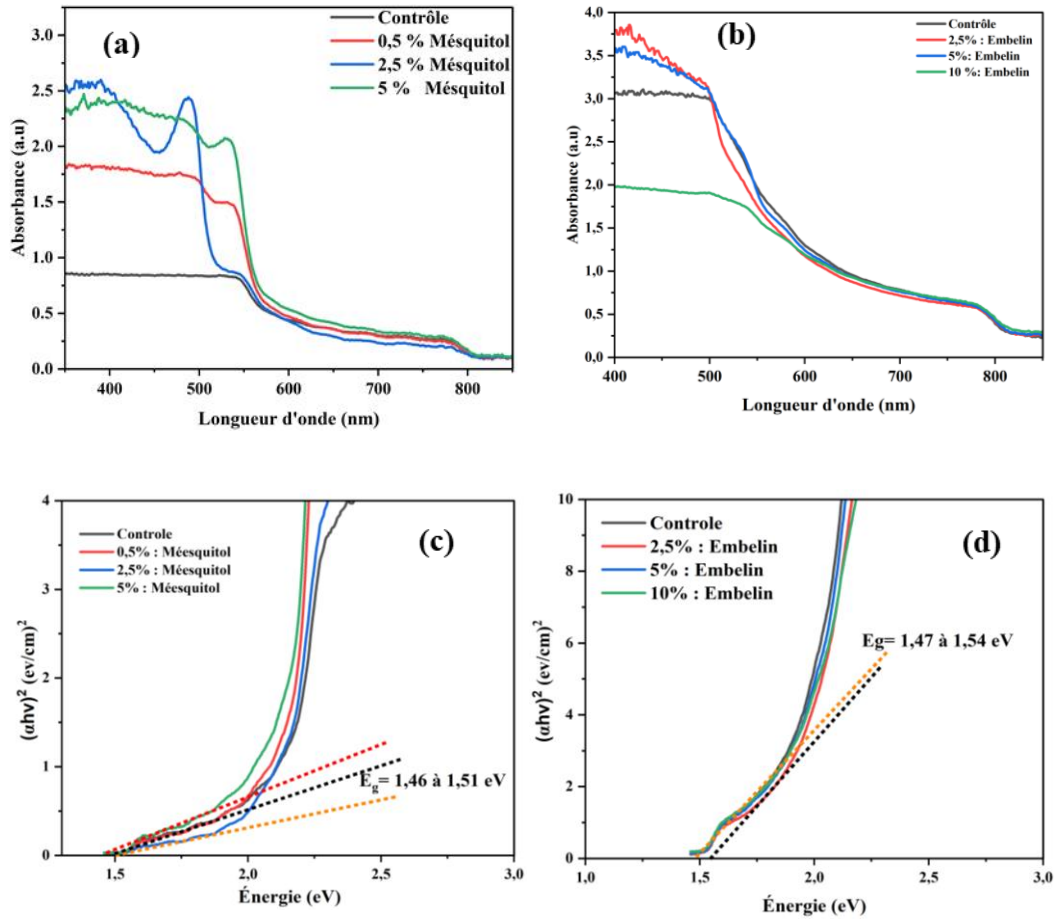


Figure V-9: Spectre d'absorption et l'énergie des bandes interdites des différents films dopés respectivement par le mesquitol et l'embelin: (a, c) Mesquitol, (b, d) Embelin .

Les figures V-10 illustrent les spectres de PL des échantillons. Nous observons que la variation de l'intensité PL suit la même tendance que celle de l'absorption dans ces films. On observe un décalage vers des longueurs d'onde plus faibles, suggérant une augmentation du gap avec le dopage. Ce décalage est plus marqué pour des concentrations respectives de 5 % et 2,5 % de mesquitol et d'embelin.

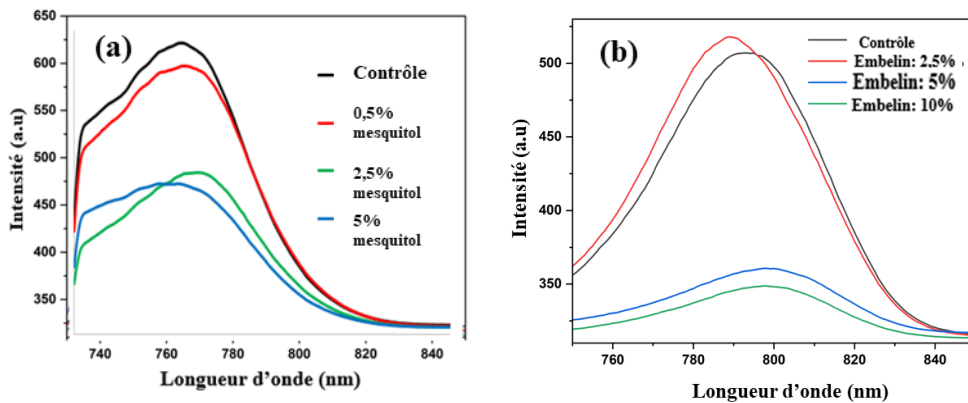


Figure V-10: Spectre de photoluminescence de la pérovskite dopée par mesquitol et embelin

Les premiers résultats du dopage de la pérovskite par les additifs de chlorophylle, mesquitol, et embelin sont prometteurs pour l'amélioration des propriétés structurales et optoélectroniques.

Ces résultats montrent qu'on peut ajuster les bandes d'énergie aux interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL par l'incorporation en bonne proportion de ces additifs. L'ajustement de ces bandes contribuerait notamment à augmenter le V_{oc} et le FF de la cellule pérovskite, en diminuant les pertes par recombinaisons non radiatives. Ce que nous avons observé, c'est que la chlorophylle améliore les propriétés optiques, optoélectroniques et structurales. Pour une concentration de 0,5 %, on obtient de meilleures propriétés structurales. Mais lorsque la concentration atteint 2,5 %, le matériau présente moins de défauts. En effet, la question qui se pose c'est de savoir quel dosage à privilégier. Pour l'instant ces premiers résultats laissent comprendre que 0,5 % est la concentration optimale.

Dans le cas du mesquitol les résultats sont aussi prometteurs. Ces résultats montrent que le mesquitol booste l'absorption de la pérovskite et réduit aussi les défauts dans les échantillons dopés. Cependant, l'échantillon non dopé présente de meilleures propriétés. En fin, les premiers résultats sur le dopage par l'embelin montrent qu'une concentration de 2,5 % semble être optimale pour des bonnes propriétés structurales et un faible taux de défauts. L'intégration de cet échantillon dans une cellule conduirait probablement à de meilleures performances photovoltaïques. Le tableau V-3 présente un aperçu global des améliorations apportées par les additifs biosourcés en tant que dopant de la pérovskite. Il met en évidence des différences significatives entre les différents films. Le tableau V-4 fournie des informations sur la lecture du tableau V-3.

Tableau V-3: Synthèse du dopage de la pérovskite par les additifs biosourcés, chlorophylle, mesquitol et embelin

Dopage de la pérovskite à double cation, riche en formamidinium : Cas de la chlorophylle ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$)				
Propriétés	Échantillon de contrôle	0,5 %	1 %	2,5 %
Absorption	...	↗	↗	↗
Cristallinité	...	↗↗	↘	↘
Défauts	...	↘↘	↘	↘↘↘
Potentielle influence sur les paramètres PV	...	↑ V_{oc} , ↑ J_{sc} , ↓résistance série ↑ PCE	↓ V_{oc} , ↑ J_{sc} , ↓résistance série ↓ FF, ↓PCE	↓ V_{oc} , ↑ J_{sc} , ↓résistance série ↓ FF, ↓ PCE
Dopage de la pérovskite à double cation, riche en formamidinium : Cas du mesquitol ($C_{15}H_{14}O_6$)				
Propriétés	Échantillon de contrôle	Mesquitol : 0,5 %	Mesquitol : 2,5 %	Mesquitol : 5 %
Absorption	...	↗	↗	↗
Cristallinité	...	↘↘	↘	↘
Défauts	...	→	→	↘↘↘
Potentielle influence sur les paramètres PV	...	↓ V_{oc} , ↑ J_{sc} , ↓résistance série	↓ V_{oc} , ↑ J_{sc} , ↓résistance série	↑ V_{oc} , ↑ J_{sc} , ↑résistance série

		↓ FF, ↓PCE	↓ FF, ↓PCE	↑ PCE
Dopage de la pérovskite à double cation, riche en formamidinium : Cas de l'embelin (C₁₇H₂₆O₄)				
Propriétés	Échantillon de contrôle	Embelin : 2,5 %	Embelin : 5 %	Embelin : 10 %
Absorption	...	↗	↗	↗
Cristallinité	...	↗↗	↘	↗↗
Défauts	...	↘↘	↗	↗↗
Potentielle influence sur les paramètres PV	...	↑V _{oc} , ↑J _{sc} , ↑résistance série, ↑ FF ↑ PCE	↓V _{oc} , ↑J _{sc} , ↓résistance série ↓ FF, ↓PCE	↓V _{oc} , ↑J _{sc} , ↓résistance série ↓ FF, ↓PCE

Tableau V-4: Informations pour la lecture du tableau V-3

....	Échantillon de contrôle
↗	Bonne amélioration de l'absorption ou de la cristallinité ou augmentation de défauts
↗↗	Amélioration significative de la cristallinité ou augmentation significative de défauts
↘	Dégradation de la cristallinité
↘↘	Dégradation prononcée de la cristallinité ou diminution significative de défauts
→	Identique à l'échantillon de contrôle
↘↘↘	Réduction accrue de défauts

V.5 Effet des additifs de carbone sur les performances de la cellule pérovskite

Selon l'arrangement spatial des atomes, il existe une grande variété et de formes allotropiques du carbone. Certains présentent une conductivité proche des métaux : c'est le cas du graphène, des noirs de carbone et les nanotubes de carbone. Tandis que d'autres, comme les carbones poreux et les chars sont très peu conducteurs [9]. Il y en a qui sont qui se comportent totalement comme des isolants, c'est le cas du diamant, des hydrochars, des oxydes de graphène et leurs oxydes dérivés. Ces caractéristiques jouent un rôle déterminant dans l'amélioration des performances de la cellule pérovskite. Cependant, la position ainsi que le type de carbone dans l'empilement sont cruciaux. L'objectif de cette partie est d'étudier, à l'aide du logiciel de simulation SCAPS-1D, l'effet des additifs de carbone et, d'identifier le type le plus approprié ainsi que sa position optimale dans une structure pérovskite régulière n-i-p (FTO/ETL/AL/HTL/BCM).

V.5.1 Structure de la cellule modélisée

Les figures V-11a et b illustrent les différentes positions d'un additif de carbone dans l'empilement ainsi que l'alignement des bandes d'énergies. La figure V-11c présente le

diagramme des bandes d'énergie de la pérovskite étudiée. Nous observons qu'à l'interface HTL/Pvk, une barrière énergétique bloque les électrons de la pérovskite. En revanche, à l'interface TiO_2 /Pvk, la barrière bloque les trous. Ces deux interfaces, bien conçues, sont la clé pour des cellules performantes.

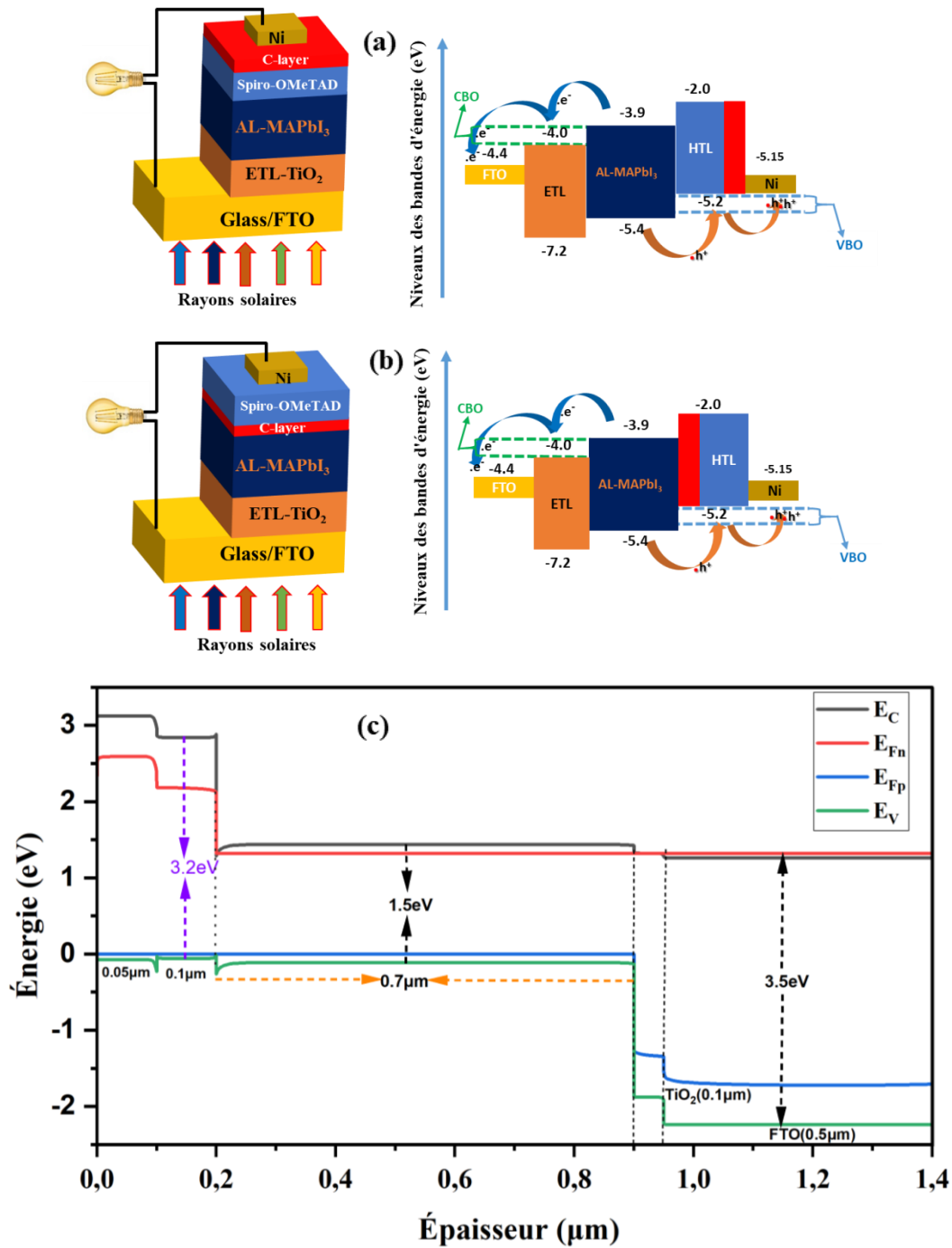


Figure V-11: Géométries de l'empilement des cellules simulées et leur diagramme des bandes d'énergie générée par SCAPS-1D : (a) FTO/ETL/AL/Intercouche de carbone-HTL/Ni ; (b) FTO/ETL/AL/Intercouche de carbone-HTL/Ni ; (c) diagramme des bandes d'énergies générée par SCAPS-1D

V.6 Résultats et discussion

V.6.1 Effet de la densité effective d'états des bandes de valence et de conduction du carbone

En fonction du type de carbone, la densité effective d'états des BV et de BC varie considérablement. Cette variabilité, nous avons considéré des densités comprises entre 10^{16} à $10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$, ce qui correspond aux valeurs rapportées dans la littérature pour différentes

formes de carbone. Par exemple, des densités d'états de l'ordre de 10^{16} à $10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ sont typiques pour le carbone amorphe et hydrogéné, d'environ $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ pour les noirs de carbone, de 10^{21} à $10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ pour les carbones poreux dopés avec des hétéroatomes, et finalement entre 10^{17} et $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ pour le graphène et le nanotube de carbone [10], [11], [12], [13].

La figure V-12a montre leurs impacts sur le V_{oc} , le J_{sc} , le FF et l'efficacité de conversion de la cellule. Ces résultats montrent que la densité effective d'états de l'intercouche de carbone ne semble pas avoir un impact significatif sur le V_{oc} et la J_{sc} de la cellule. Ces deux paramètres restent quasiment constants lorsque les densités effectives d'états des BC et BV varient de 10^{16} à $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Ce n'est qu'au-delà de 10^{20} cm^{-3} que nous avons observé une diminution du V_{oc} . Cependant, cette baisse ne représente qu'environ 0,7 %. Cela suggère un bon alignement des niveaux d'énergie à cette interface. De même, seules de légères modifications ont été observées pour le FF, avec une baisse de 4 % qui pourrait être attribuée soit à une faible résistance parallèle et/ou à une résistance série élevée dans la cellule. En revanche, le rendement de conversion a diminué de 3,8 % avec l'augmentation des densités effectives d'états. En considérant l'évolution des paramètres PV, les valeurs optimales des densités effectives d'états des nanostructures de carbone se situeraient dans la plage de 10^{17} - $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. En effet, pour la suite de l'étude, la densité effective d'état des BV et BC sera fixée à 10^{18} cm^{-3} .

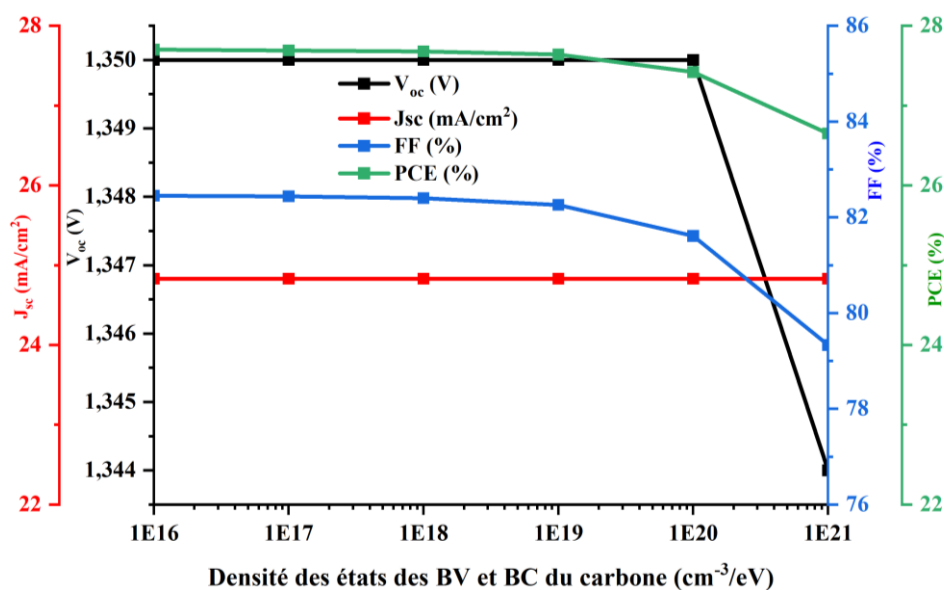


Figure V-12: Impact de la densité d'états d'une intercouche de carbone sur les paramètres : J_{sc} , V_{oc} , FF et PCE.

V.6.2 Effet de l'épaisseur de la couche de carbone

Nous avons évalué l'effet de l'épaisseur de l'intercouche de carbone sur les performances de la cellule en l'incorporant respectivement aux interfaces Pvk/HTL et HTL/Ni. Les simulations ont été réalisées pour des valeurs d'épaisseur comprises entre 30 et 220 nm, tout en maintenant constante l'épaisseur de la couche de Spiro-OMeTAD à 100 nm. Comme illustré la figure V-13, nos simulations montrent que l'épaisseur ne semble avoir aucun impact sur les performances photovoltaïques des structures modélisées, pour la plage de valeurs explorée. Ces résultats sont cohérents avec des études rapportant des paramètres de performance relativement constants

pour des cellules solaires à base de pérovskite lorsque l'épaisseur de l'HTL (Spiro-OMeTAD) est comprise entre 100 et 600 nm [14]. Ainsi, une épaisseur totale de 150 nm pour un HTL hybride avec une intercouche de carbone a été fixée, comprenant 50 nm pour l'additif de carbone et de 100 nm de spiro-OMeTAD.

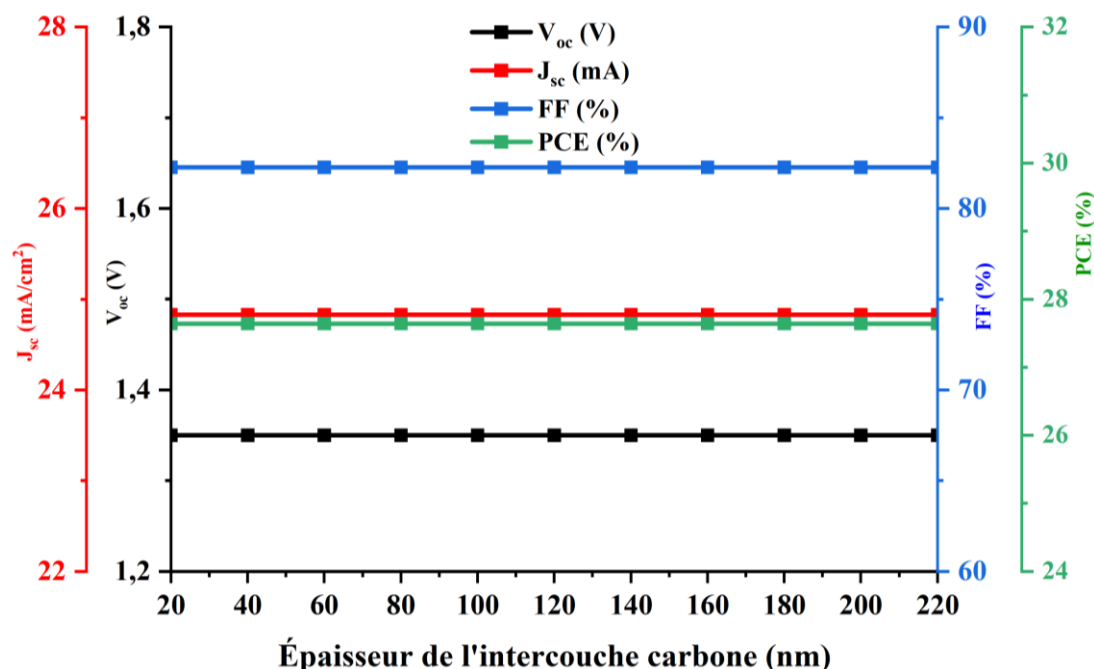


Figure V-13: Effet de l'épaisseur de la couche de carbone sur les paramètres photovoltaïques de la cellule.(a) I-V et (b) FF et PCE

V.6.3 Effet de la bande interdite de la couche de carbone

Conformément aux valeurs expérimentales rapportées dans la littérature pour diverses nanostructures de carbone [15], [16], [17], le gap optique de l'intercouche de carbone a été varié de 2,3 à 3,8 eV pour deux configurations : l'interface spiro-OMeTAD/Ni (V-11a) et l'interface Pvk/HTL (V-11b). Les figures V-14a et b présentent la variation des paramètres PV de la cellule en fonction du gap de l'intercouche de carbone. Nous observons que pour des valeurs inférieures à 3,5 eV, la densité de courant ne semble pas affectée et reste constante à 24,83 mA/cm² quelle que soit la configuration de l'interface. En revanche, cette densité de courant diminue de manière drastique jusqu'à atteindre une valeur quasiment nulle pour les valeurs comprises entre 3,5 et 3,8 eV. Cette diminution peut être attribuée à un désalignement des niveaux d'énergie qui empêche l'extraction des trous de la pérovskite. La configuration de l'interface est importante pour optimiser le V_{oc} . Pour l'interface HTL/C-intercouche/BCM, le V_{oc} atteint sa valeur maximale pour des bandes interdites comprises entre 2,8 et 3,5 eV, et diminue respectivement au-dessus et en dessous de ces valeurs (c'est-à-dire que les trous ne peuvent pas migrer facilement vers le BCM). Dans ces conditions optimales, le V_{oc} pour la configuration HTL/C-intercouche/BCM est supérieur de 5,18 % à celui du HTL/BCM sans l'intercouche de carbone. Cette augmentation confirme une meilleure extraction des trous à l'interface HTL/C-intercouche, ce qui suggère que le rôle de l'intercouche de carbone est de diminuer l'accumulation de trous dans le spiro-OMeTAD, par un transfert de densité

électronique. Pour l'interface C-intercouche/HTL/BCM, le V_{oc} reste pratiquement identique à celle de la configuration HTL/C-intercouche/BCM. La position de l'intercouche de carbone a également des effets bénéfiques sur le facteur de forme et l'efficacité de conversion de la cellule. Le FF augmente de 55,29 à 82,39 % (soit une augmentation de 1,5 fois), lorsque la bande interdite de l'intercouche augmente de 2,3 à 2,9 eV et se stabilise entre 2,9 eV et 3,3 eV. Parallèlement, le PCE augmente de 13,27 % à 27,68 %. Au-dessus de 3,3 eV, les performances de la cellule sont très faibles, tant en termes de FF que de PCE. Cette augmentation du FF indique probablement une résistance de contact (R_c) plus faible ou une amélioration de l'extraction des trous après l'incorporation de l'intercouche [18], [19]. Lorsque l'additif de carbone a été incorporé à l'interface Pvk/spiro-OMeTAD, des performances similaires ont été obtenues.

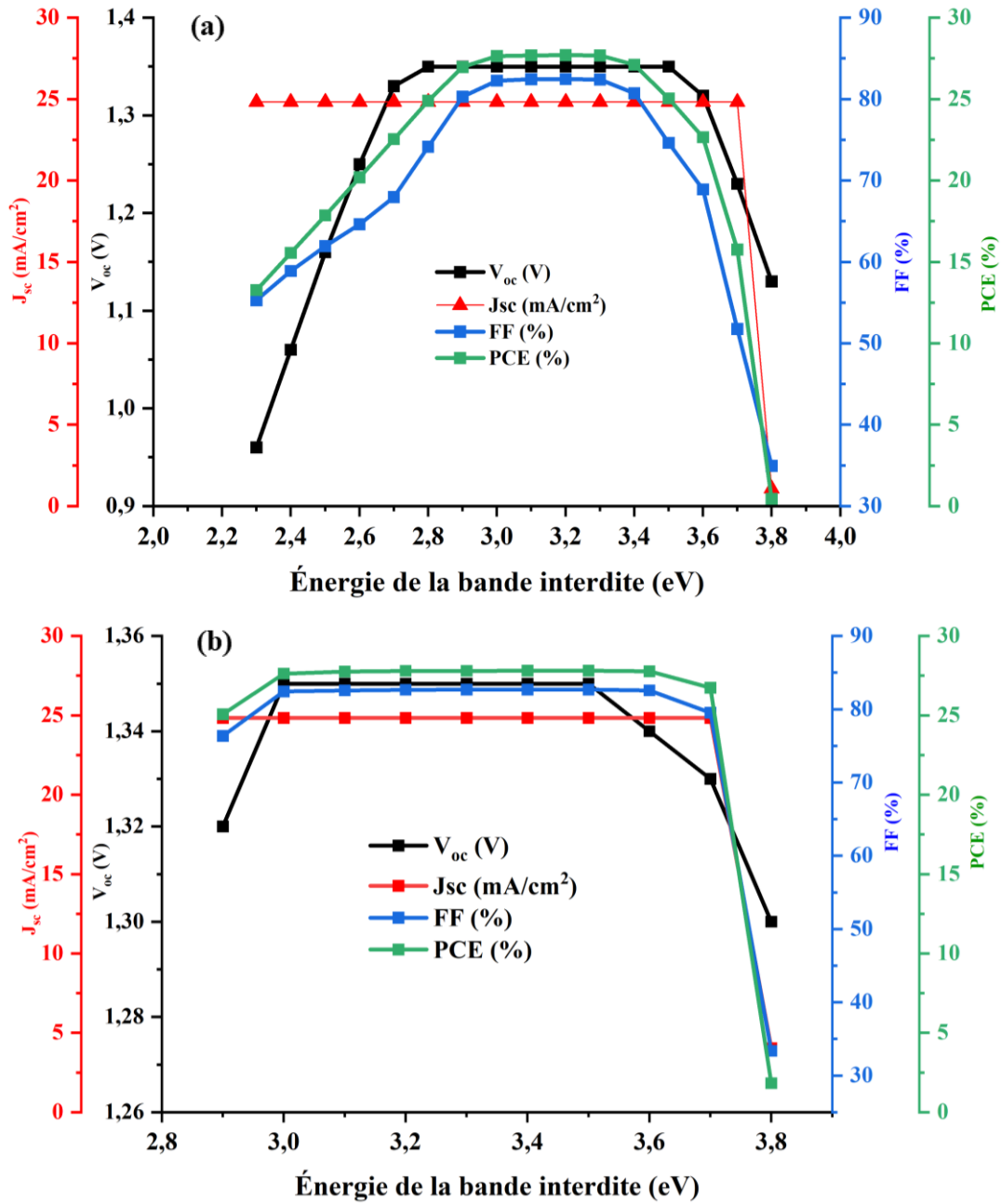


Figure V-14: Effet du gap énergétique de la nanostructure de carbone sur les performances de cellule pour différentes configurations : (a,) AL/HTL-intercouche de carbone/BCM ; (b) AL/intercouche de carbone-HTL/BCM

La figure V-15 illustre une comparaison des caractéristiques courant-tension (I-V) de deux configurations : (FTO/TiO₂/MAPbI₃/HTL/Ni), une structure de référence avec le Spiro-OMeTAD employé seul, et FTO/TiO₂/MAPbI₃/spiro-OMeTAD-Couche carbone/Ni, une structure modifiée par l'insertion d'une nanostructure de carbone en tant qu'intercouche entre le Spiro-OMeTAD/Ni et Spiro-OMeTAD/Pvk. Les paramètres optimisés des différentes couches utilisées dans les simulations numériques, ainsi que les caractéristiques électriques des cellules, sont compilés dans le tableau V-5. L'analyse de ces résultats révèle que l'utilisation du Spiro-OMeTAD seul comme HTL conduit à un V_{oc} d'environ 1,28 V. Pour la cellule contenant l'HTL hybride carbone/Spiro-OMeTAD, le V_{oc} est d'environ 1,35 V. De même, la cellule avec l'intercouche de carbone présente un rendement de conversion (PCE) supérieur à

celui de l'architecture utilisant le Spiro-OMeTAD seul comme HTL. D'une part, l'augmentation du V_{oc} suite à l'incorporation de l'intercouche suggère une extraction plus efficace des trous. D'autre part, cette augmentation peut s'expliquer également par une réduction de l'accumulation de charge, un meilleur alignement des niveaux d'énergie entre le Spiro-OMeTAD et le Ni, et une diminution de la résistance de contact. Les bonnes propriétés extractrices de l'HTL contenant l'additif de carbone sont probablement liées à la forte densité électronique conférée par les nanostructures de carbone, qui elle-même liée à l'abondance d'atomes de carbone hybridés sp^2 .

Le spiro-OMeTAD seul présente une capacité d'extraction et un alignement des bandes supérieurs à ceux des matériaux carbonés utilisés seuls en tant qu'HTL. La configuration hybride permet ainsi de tirer profit de la haute conductivité de l'additif de carbone tout en conservant les propriétés d'extraction optimales du Spiro-OMeTAD. Ainsi, le rôle principal du carbone est de réduire l'accumulation de trous au sein du Spiro-OMeTAD en lui fournissant une densité électronique élevée, une caractéristique intrinsèque des matériaux carbonés. La conductivité électrique joue également un rôle important dans l'efficacité d'extraction des trous, du fait que le carbone a une conductivité plus élevée que le spiro-OMeTAD. De plus, l'intercouche de carbone améliore également la résistance à l'interface HTL/Ni, ce qui contribue à l'amélioration de la résistance de contact de la cellule et, par conséquent à l'amélioration globale des performances de la cellule.

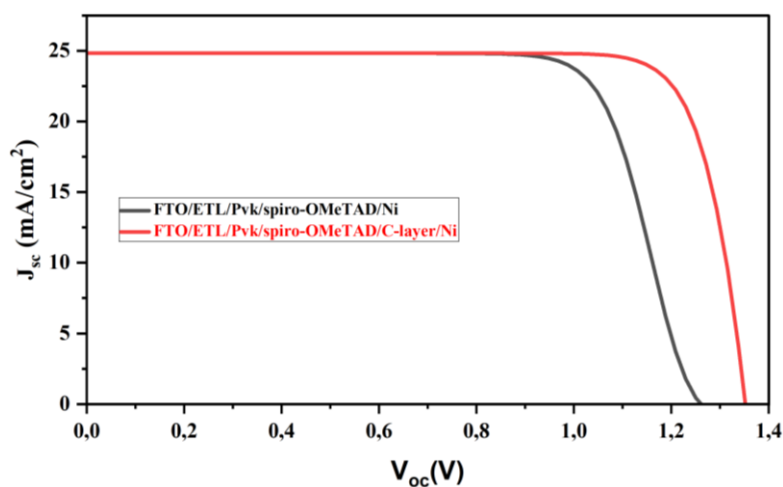


Figure V-15: Courbes de densité de courant (J-V) de la structure FTO/TiO₂/MAPbI₃/HTL/Ni avec et sans l'additif de carbone.

Tableau V-5: Paramètres de performance d'une cellule solaire FTO/ETL/AL/HTL/BCM en fonction de la nature du métal utilisé comme contact arrière.

	Carbone		Couche active	
	-----		700	
Bande interdite E_g (eV)	3		1,5	
Epaisseur de la couche de carbone en (nm)	50		-----	
Densité effective d'états de la BC, N_C (cm ⁻³)	2,2E18		2,2E18	
Densité effective d'états de la BV, N_V (cm ⁻³)	2,2E18		1,8E21	
Densité totale des défauts aux interfaces ETL/Pvk et Pvk/HTL, N_t (cm ⁻³)	1E10		1E10	
Paramètres PV des différentes cellules simulées	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Ni	1,28	24,83	78,94	25,31
FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Couche carbone/Ni	1,35	24,83	82,26	27,64
FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ / Couche carbone/spiro-OMeTAD /Ni	1,34	24,83	82,42	27,63

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet des additifs de carbone sur la cellule solaire à base de pérovskite, à l'aide du logiciel de simulation SCAPS-1D. Les résultats ont montré que la densité de défauts aux interfaces ETL/Pvk et P/HTL joue un rôle clé dans l'optimisation de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme. L'épaisseur de l'intercouche de carbone n'affecte pas la performance de la structure étudiée, mais le gap énergétique de la nanostructure de carbone doit être pris en considération afin d'avoir un alignement de bandes adéquat avec l'HTL. Les meilleures performances ont été obtenues pour des nanostructures ayant un gap optique compris entre 2,8 et 3,4 eV. Dans l'ensemble, le rendement de la cellule a été augmenté de 2,3 % avec l'incorporation de l'additif de carbone.

V.7 Bilan du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons analysé les effets des additifs biosourcés, la chlorophylle, le mesquitol et l'embelin sur les propriétés structurales, optiques et optoélectroniques de la pérovskite. Nous avons également étudié l'influence d'une intercouche de carbone sur les performances photovoltaïques d'une cellule solaire pérovskite. Les analyses de DRX, de

spectroscopie UV-Visible et de (PL) ont révélé que l'incorporation de différentes concentrations de ces additifs influence les propriétés optoélectroniques et structurales des films. En particulier, les films de pérovskite dopés par la chlorophylle et au mesquitol présentent une diminution de la bande interdite et des pics de diffraction plus intenses. Ces informations montrent que ces additifs biosourcés ont les propriétés pour passiver la pérovskite et améliorer ses propriétés structurales et optoélectroniques. Pour l'instant, les premiers résultats indiquent que 0,5 %, 2,5 % et 5 % de la chlorophylle, du mesquitol et de l'embelin semblent être les concentrations optimales. Ensuite, à l'aide du logiciel de simulation SCAPS-1D, les performances PV des cellules contenant ces additifs ont montré de meilleures caractéristiques photovoltaïques que celle de contrôle. D'autre part, nous avons étudié par simulation numérique l'effet bénéfique des additifs de carbone sur les performances de la cellule pérovskite. Il a été trouvé que les carbones ayant un gap optique situé entre 2,8 eV et 3,4 eV sont les plus appropriés et pourraient être plus efficaces aux interfaces HTL/Pvk et HTL/Ni. L'incorporation d'une fine couche de carbone de bande interdite 3eV a permis d'augmenter le rendement de la cellule de plus de 2,3 %.

Références bibliographiques

- [1] M. Imran et N. A. Khan, « Perovskite phase formation in formamidinium–methylammonium lead iodide bromide (FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x materials and their morphological, optical and photovoltaic properties », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 8, p. 575, août 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2866-4.
- [2] T. Wechprasit *et al.*, « Characterization of Bi-doped FAPbI₃ perovskite films investigated by X-ray absorption spectroscopy », *Sci. Rep.*, vol. 15, n° 1, p. 18351, 2025.
- [3] M. I. Ali Umar *et al.*, « Optoelectrical properties of hexamine doped-methylammonium lead iodide perovskite under different grain-shape crystallinity », *Nanomaterials*, vol. 13, n° 7, p. 1281, 2023.
- [4] M. Nazim et J. H. Kim, « Controlled Size Growth of Thermally Stable Organometallic Halide Perovskite Microrods: Synergistic Effect of Dual-Doping, Lattice Strain Engineering, Antisolvent Crystallization, and Band Gap Tuning Properties », *ACS Omega*, vol. 5, n° 26, p. 16106-16119, juill. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01667.
- [5] D. N. Faria, Y.-S. Luo, B.-K. Hsu, Y.-C. Tseng, J.-T. Lian, et T.-Y. Lin, « Large photoluminescence enhancement in the chlorophyll from the energy transfer in perovskite–chlorophyll hybrid derivatives », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 121, n° 26, 2022, Consulté le: 30 octobre 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/121/26/262102/2834862>
- [6] S. A. Kulkarni, T. Baikie, P. P. Boix, N. Yantara, N. Mathews, et S. Mhaisalkar, « Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 24, p. 9221-9225, 2014.
- [7] H. Wang, M. Cheng, X. Yang, Z. Yu, et L. Sun, « Natural Chlorophyll Derivative Assisted Defect Passivation and Hole Extraction for MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 20% », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, n° 2, p. 1390-1396, févr. 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c03392.
- [8] M. Zhang *et al.*, « High-performance photodiode-type photodetectors based on polycrystalline formamidinium lead iodide perovskite thin films », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, p. 11157, 2018.
- [9] W. Fidel *et al.*, « Numerical Analysis on the Use of Carbon Nanostructures as Interlayers to Perovskite Solar Cells Using SCAPS-1D », *Adv. Theory Simul.*, vol. 7, n° 12, p. 2400771, déc. 2024, doi: 10.1002/adts.202400771.
- [10] V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, C. A. Davis, W. I. Milne, P. Hewitt, et M. Weiler, « Electronic density of states in highly tetrahedral amorphous carbon », *Solid-State Electron.*, vol. 37, n° 2, p. 319-326, 1994.
- [11] B. Bera, A. Chakraborty, T. Kar, P. Leuaa, et M. Neergat, « Density of States, Carrier Concentration, and Flat Band Potential Derived from Electrochemical Impedance Measurements of N-Doped Carbon and Their Influence on Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 38, p. 20850-20856, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06735.
- [12] S. Dröscher *et al.*, « Quantum capacitance and density of states of graphene », *Phys. Scr.*, vol. 2012, n° T146, p. 014009, 2012.
- [13] J. D. Wiggins-Camacho et K. J. Stevenson, « Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 44, p. 19082-19090, nov. 2009, doi: 10.1021/jp907160v.
- [14] N. Marinova *et al.*, « Light Harvesting and Charge Recombination in CH₃ NH₃ PbI₃ Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation », *ACS Nano*, vol. 9, n° 4, p. 4200-4209, avr. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b00447.

- [15] T. J. Bandoz et C. O. Ania, « Origin and Perspectives of the Photochemical Activity of Nanoporous Carbons », *Adv. Sci.*, vol. 5, n° 9, p. 1800293, sept. 2018, doi: 10.1002/advs.201800293.
- [16] G. D. Gesesse, A. Gomis-Berenguer, M.-F. Barthe, et C. O. Ania, « On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 398, p. 112622, 2020.
- [17] I. Velo-Gala, J. J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, et J. Rivera-Utrilla, « Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142, p. 694-704, 2013.
- [18] S. K. Cushing, M. Li, F. Huang, et N. Wu, « Origin of Strong Excitation Wavelength Dependent Fluorescence of Graphene Oxide », *ACS Nano*, vol. 8, n° 1, p. 1002-1013, janv. 2014, doi: 10.1021/nn405843d.
- [19] R. Ma *et al.*, « Improving the performance of near infrared binary polymer solar cells by adding a second non-fullerene intermediate band-gap acceptor », *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, n° 3, p. 909-915, 2020.

Conclusion générale

Nous avons étudié par simulation numérique (calcul *ab initio*) les propriétés structurales, optiques et électroniques des matériaux TiO_2 et SnO_2 dopés respectivement par Sn et Ti en vue de leur utilisation en tant que couches de transport d'électrons dans les cellules à base de pérovskite. Les résultats ont montré que ces dopages améliorent les propriétés optiques. En particulier, le gap du TiO_2 augmente de 3,19 à 3,44 eV lorsque la concentration de Sn varie de 0 à 37,5 %. Pour le dopage du SnO_2 , le gap évolue de 3,6 à 4,58 eV. Cette augmentation plus marquée est attribuée à la supériorité du Sn en termes d'électronégativité. En utilisant le logiciel de simulation SCAPS-1D, nous avons utilisé ces résultats pour modéliser une structure pérovskite. Les résultats ont surtout montré que le rendement de la cellule est amélioré de 2 %, via notamment une augmentation du V_{oc} et du facteur de forme. Compte tenu des résultats obtenus par DFT, nous avons choisi les techniques de dépôt par pulvérisation cathodique et par ablation laser pour la production de films. Dans le cadre du dépôt par pulvérisation magnétron, dans un premier temps, nous avons procédé à une étude d'optimisation des pressions partielles d'oxygène et d'argon pour trouver les conditions optimales de dépôt. Les résultats ont révélé que ces films peuvent être déposés à 2 sccm d'oxygène et 5 sccm d'argon pour le dopage du TiO_2 par Sn et 5 sccm d'oxygène et 12 sccm d'argon pour le dopage du SnO_2 par Ti. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence du dopage. Ainsi, une amélioration notable des propriétés optiques et électriques a été observée. En particulier, pour le dopage du SnO_2 par Ti, la transmittance a augmenté de 79 à 85 % et la résistivité diminue de 2,3 à 1,67 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour une concentration atomique en Ti de 1,85 %. Pour le dopage du TiO_2 par Sn, les résultats ont révélé que, pour une concentration atomique de 7,06 % en Sn, la transmittance augmente de 68 à 82 % et la résistivité diminue de 2,41 à 0,31 $\Omega\cdot\text{cm}$. Nous avons également étudié l'effet du dopage du TiO_2 par Sn en utilisant la méthode d'ablation laser. Pour les différentes concentrations, les propriétés optiques ont été améliorées seulement pour une concentration de 15 % de Sn. Néanmoins, la transmittance de ces films autour de 50 % reste faible par rapport à leur application, comme ETL. Cependant, ces résultats ont montré que les propriétés électriques, en particulier, la résistivité a diminué considérablement pour une concentration en Sn de 7,06 %. Après analyses, nous avons associé ces faibles transmittances ainsi que la bonne conductivité à la déficience en oxygène.

Nous avons étudié l'effet bénéfique des additifs biosourcés et naturels sur les propriétés des films minces de pérovskites ainsi que leurs performances photovoltaïques. Dans un premier temps, la chlorophylle, le mesquitol et l'embelin extraits des plantes ont été utilisés comme additifs pour doper des films de pérovskite à base d'halogénure de plomb et riches en formamidinium. Les analyses de DRX, de spectroscopie UV-Visible et de photoluminescence (PL) ont révélé que l'incorporation de différentes concentrations de ces additifs influence les propriétés optoélectroniques et structurales des films. En particulier, les films de pérovskite dopés par la chlorophylle et au mesquitol présentent une diminution de la bande interdite et des pics de diffraction plus intenses. Ces informations suggèrent que ces additifs améliorent la capacité d'absorption de la lumière, la structure électronique et la cristallinité des films. Pour les différents dopages, les concentrations optimales se sont avérées être respectivement de 0,5, 2,5 et 5 % pour la chlorophylle, le mesquitol et l'embelin. Ensuite, à l'aide du logiciel de simulation SCAPS-1D, les performances PV des cellules contenant ces additifs ont montré de

meilleures caractéristiques photovoltaïques que celles du contrôle. D'autre part, nous avons également étudié par simulation numérique l'effet bénéfique des additifs de carbone sur les performances de la cellule pérovskite. Enfin, nous avons étudié l'effet des nanostructures de carbone en tant qu'intercouche d'une structure pérovskite régulière de type n-i-p (FTO/TiO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Ni), à l'aide de simulations SCAPS-1D. L'intercouche de carbone a été introduite dans le HTL selon deux configurations : (i) à l'interface pérovskite/HTL en Spiro-OMeTAD et (ii) entre le HTL et le contact métallique arrière. Les résultats ont surtout montré que la densité de défauts aux interfaces ETL/pérovskite et pérovskite/HTL joue un rôle clé dans l'optimisation de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et un facteur de forme (FF) élevés, soulignant ainsi l'importance du choix du matériau utilisé comme intercouche à ces interfaces. Il a aussi été montré que l'épaisseur de l'intercouche de carbone n'affecte pas les performances de la structure étudiée, mais qu'en revanche, le gap énergétique de la nanostructure joue un rôle déterminant sur l'alignement des bandes d'énergie aux interfaces Pvk/HTL et spiro-OMeTAD/Ni. L'optimisation de cet alignement de bandes peut entraîner à la fois l'augmentation du V_{oc} et du FF. Les résultats ont montré que les nanostructures de carbone ayant un gap optique compris entre 2,8 et 3,4 eV, améliorent significativement la tension en circuit ouvert et le facteur forme de la cellule. En particulier, le rendement a été augmenté de 2,3 %. À l'inverse, les nanostructures de carbone ayant un gap en dehors de cette plage de valeurs ont montré des performances inférieures. Les résultats ont montré que la configuration de l'interface joue également un rôle important afin d'augmenter le V_{oc} . Les premiers résultats obtenus avec les nanostructures de carbone ont montré à la fois une amélioration du V_{oc} et du FF. Quant aux premiers résultats sur les additifs biosourcés, ils ont montré des améliorations sur les propriétés optoélectroniques, structurales et optiques.

Perspectives

L'étude de l'effet des dopages sur les propriétés structurales, optiques et électriques par simulation DFT et réalisations expérimentales montre que les couches obtenues présentent des propriétés adaptées en tant que transporteur d'électrons. Néanmoins, les cellules n'ont pas été réalisées afin de tirer une première conclusion. Ces réalisations s'inscrivent dans la suite de nos recherches. Dans le cas des dopages par pulvérisation magnétron, il est possible d'améliorer encore plus les propriétés électriques des films, notamment en optimisant les pressions partielles d'oxygène dans la chambre pendant le dépôt. Dans le cas de l'ablation laser, les propriétés optiques pourraient être améliorées en cherchant notamment la pression de dépôt ainsi que l'énergie du laser qui permettent d'avoir pour 15 % de Sn des fils minces de stœchiométrie TiO_x , avec $1,5 \leq x \leq 2$

Les simulations utilisant des nanostructures de carbone comme additifs ont montré que le rendement de la cellule peut atteindre jusqu'à 27,63 % dans une pérovskite à simple cation de méthylammonium. Toutefois, il est important de mener des recherches complémentaires pour tenir compte d'autres facteurs, tels que la diminution des pertes par recombinaison non radiative, la baisse de la résistance en série et l'accroissement de la résistance de court-circuit de la cellule, afin de s'approcher au plus près de la limite théorique de ces cellules. Comme ce qui a été réalisé pour les dopages de l'ETL, des études expérimentales devraient également être menées pour appuyer les résultats de simulations obtenues pour les nanostructures de carbone.

Le dopage par les additifs biosourcés présente non seulement des avantages pour l'amélioration des performances de la pérovskite, mais s'inscrit aussi dans une démarche respectueuse de l'environnement. Ces dopants sont très peu étudiés pour des applications en pérovskites et, dans nos prochaines étapes, nous réaliserons la cellule complète afin d'étudier expérimentalement les performances de la cellule. De plus, on pourrait étendre l'incorporation des additifs biosourcés à la partie organique de la cellule à base de pérovskite.