



HAL
open science

Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité

Pia Dally

► **To cite this version:**

Pia Dally. Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI093 . tel-02499789

HAL Id: tel-02499789

<https://theses.hal.science/tel-02499789>

Submitted on 5 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Pia DALLY

Thèse dirigée par **Stéphane CROS**, Ingénieur de recherche,
CEA / LITEN

Codirigée par **Serge GAMBARELLI**, Ingénieur de recherche,
CEA / IRIG

préparée au sein du CEA / LITEN / **Laboratoire des Modules
Photovoltaïques Organiques (LMPO)**
dans **L'Ecole Doctorale IMEP-2 – Ingénierie – Matériaux, Mécanique,
Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Cellules Solaires à base de Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité

Thèse soutenue publiquement le **29 Novembre 2019**,
devant le jury composé de :

Madame Mireille RICHARD

Professeur, IMN, Rapporteur

Monsieur Thierry PAUORTE

Directeur de recherche, Chimie ParisTech, Rapporteur

Monsieur Daniel BELLET

Professeur, LMGP, Président

Monsieur Guillaume WANTZ

Professeur associé, IMS, Examineur

Monsieur Stéphane CROS

Ingénieur de recherche, CEA / LITEN, Directeur de thèse

Monsieur Serge GAMBARELLI

Ingénieur de recherche, CEA / IRIG, Co-directeur de thèse

Madame Stéphanie POUGET

Ingénieur de recherche, CEA / IRIG, Invitée

Madame Noëlla LEMAITRE

Ingénieur de recherche, CEA / LITEN, Invitée





”قل لمن يدعي في العلم فلسفة حفظت شيئاً و غابت عنك اشياء”

أبو نواس

*A toi qui as toujours cru en moi, aucun mot ne peut
exprimer ma gratitude et mon amour.*

A toi maman, je dédie cette thèse.

Remerciement

Je tiens à remercier dans un premier temps Monsieur Daniel Bellet pour avoir présidé mon jury de thèse. De même, je remercie Madame Mireille Richard et Monsieur Thierry Pauporté qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Guillaume Wantz qui a accepté avec plaisir de faire partie de ce jury et qui m'a également suivi annuellement pendant le comité de suivi réalisé au début des 2^{ème} et 3^{ème} année de thèse.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques (LMPO) au sein du CEA-INES, en collaboration avec l'IRIG du CEA Grenoble. Tout d'abord, je tiens à remercier le chef de département de l'INES, Anis Jouini, et la chef de laboratoire du LMPO Solenn Berson, pour m'avoir accueilli et donné l'opportunité d'achever cette thèse. Un grand merci à Stéphane Cros et Serge Gambarelli, mes deux directeurs de thèse. Stéphane, tu as su apporter tes précieux conseils aux bons moments afin de m'aiguiller et me permettre d'avoir du recul par rapport à mon travail et mes objectifs. Serge, tu étais toujours prêt à m'écouter, me rassurer et me donner ton regard extérieur. Je remercie très chaleureusement Noëlla Lemaitre et Stéphanie Pouget qui m'ont encadré pendant cette thèse, et m'ont surtout aidé à gérer le stress à tout moment. Noëlla, étant toujours à l'écoute, ton aide, encouragement et suivi quotidien m'ont permis d'avancer de la meilleure manière. Stéphanie, tu n'as pas hésité un seul moment à répondre au besoin d'encadrer cette thèse et tu étais toujours là pour m'apporter le soutien nécessaire non seulement scientifique, mais moral aussi. C'est grâce à l'aide de vous deux que ce manuscrit a pu exister.

Pendant ces trois ans de thèse j'ai eu la chance de travailler sur les deux sites INES et IRIG, ce qui fut une expérience très enrichissante pour moi, sur le plan scientifique ainsi que sur le plan humain (mais beaucoup d'aller-retour en train !). J'ai travaillé avec des personnes très compétentes et toujours à l'écoute, merci à vous tous les ingénieurs et techniciens du CEA. Tout particulièrement, un grand merci à Matthieu Manceau pour toutes nos discussions fructueuses sur les pérovskites et pour tous tes conseils, merci également à Éric De Vito qui a pris le temps de me former sur une caractérisation chimique très intéressante, la XPS. Je tiens à remercier Muriel Matheron, Nathalie Nguyen, Florence Adriaca, Carine Roux, Romain Couderc, Sandrine Baillet, Christian Lombard, Lionel Dubois, Bernard Mongellaz, Edith Bellet-Amalric, Peter Reiss, David Djurado et toutes les personnes qui travaillent dans les labos dans lesquelles j'ai travaillé et qui font un travail scientifique remarquable.

Cette expérience fut riche en rencontres ; dont l'une a engendré une collaboration très fructueuse avec la future docteur Asma Medjahed. Merci Asma pour tout le travail effectué ensemble et pour tout son support quotidien. Je remercie tous les docteurs du LMPO : Sacha Juillard, Vincent Broha, Marc-Antoine Lobel, Manon Spalla, et futurs docteurs : Thibault Lemercier, Mathis Majorel et surtout Mathilde Fievez pour ta joie de vivre et ton support pendant la période de rédaction. Merci à la future docteur Manon Berthault, ma française préférée qui était à mes côtés depuis les premiers jours en France en 2013. Un gros merci aussi

à tous les stagiaires qui sont passés au cours de ces 3 années et avec qui j'ai passé un bon moment.

Je ne peux pas oublier de remercier ma famille libanaise à Chambéry avec qui j'ai noué des liens très forts, surtout Mirella Al Katrib, Karine Bouty, Hasan Sayegh et Malek Damaj. Vous m'avez supporté pendant cette période, merci pour tous vos efforts, surtout pendant les moments difficiles. Nos bons moments passés ensemble resteront parmi les meilleurs souvenirs. De même, je remercie mes amis Nagham Ghossein et Michael Houssni pour votre amour et soutien quotidien.

Pour finir, je remercie toute ma famille et mes proches au Liban, mon trésor le plus cher, ma grand-mère, mes oncles, mes tantes, mes cousins et cousines. Vous êtes mon trésor le plus cher, et c'est grâce à vous tous que j'ai achevé cette réussite. Mon remerciement le plus grand est pour mon âme sœur Elie Ayoub, tu étais toujours là pour moi pour m'encourager, ensemble nous avons surmonté toutes les difficultés et le meilleur est à venir. Ma mère Roula, mes deux sœurs Perla et Petra, vous n'avez cessé de croire en moi-même, je vous aime infiniment et j'espère que je serais toujours à la hauteur de vos attentes, merci de tout mon cœur.

Table des matières

Introduction	9
Chapitre I. Etat de l'art	13
1.1 Contexte général	15
1.1.1 Introduction générale sur le photovoltaïque	15
1.1.2 Les différentes technologies photovoltaïques	15
1.2 Cellules solaires à base de matériaux Pérovskites hybrides halogénées	17
1.2.1 Structure cristalline des Pérovskites	17
1.2.2 Présentation des différentes structures des cellules solaires Pérovskites	23
1.2.3 Précurseurs et techniques de dépôt	26
1.3 Stabilité des cellules solaires Pérovskites	31
1.3.1 Dégradation des Pérovskites vis-à-vis de l'air et de la température	32
1.3.2 Dégradation des cellules à base de Pérovskite sous illumination	37
1.3.3 Systèmes les plus stables	47
Chapitre II. Matériel et Méthodes	55
2.1 Dispositif photovoltaïque à base de Pérovskite	57
2.1.1 Architecture N-I-P	57
2.1.2 Réalisation des cellules : Matériaux et procédé de préparation	57
2.1.3 Synthèse de la poudre MAPI	63
2.2 Conditions de vieillissement	63
2.3 Méthodes de caractérisations	64
2.3.1 Caractérisation électrique des cellules : mesures J(V)	64
2.3.2 Caractérisations structurales : La diffraction des rayons X (DRX)	66
2.3.3 Caractérisations structurales : Etude de la morphologie	71
2.3.4 Caractérisation optique	72
2.3.5 Caractérisations chimiques par XPS et ToF-SIMS	72
Chapitre III. Systèmes de référence et étude préliminaire de stabilité	81

3.1	Etude des systèmes de référence à t_0	83
3.1.1	Présentation des deux systèmes de référence	83
3.1.2	Impact de la couche N sur la structure et la cristallisation de la MAPI	84
3.1.3	Performances électriques initiales des systèmes de référence.....	87
3.2	Stabilité des systèmes de référence	89
3.2.1	Effet du stockage et des mesures électriques sur la stabilité des cellules	89
3.2.2	Stabilité des systèmes de référence sous illumination	93
Chapitre IV. Etude de la formation de la MAPI et sa transition de phase		97
4.1	Caractérisations structurales de la couche mince MAPI	99
4.2	Evolution structurale de la MAPI en fonction de la température	101
4.2.1	Evolution des deux populations de domaines en fonction de la température ..	101
4.2.2	Dégradation de la MAPI et retour à température ambiante.....	103
4.2.3	Evolution des paramètres de maille en fonction de la température.....	107
4.2.4	Comparaison de la MAPI couche mince et poudre.....	107
4.2.5	Effet du substrat sur la transition de phase de la MAPI.....	112
4.3	Etude du mécanisme de formation de la MAPI.....	113
4.3.1	Caractérisations de la couche mince sans recuit et du précipité en solution....	114
4.3.2	Etude in situ du processus de formation de la MAPI couche mince	115
4.3.3	Distribution de la $MAPbCl_3$ et du PbI_2 dans la couche mince de MAPI pendant la cristallisation	120
4.4	Origine de la dépendance des performances des cellules photovoltaïques au temps de recuit de la couche active	124
Chapitre V. Etude de la stabilité des systèmes de référence sous illumination.....		129
5.1	Instabilité des deux systèmes de référence sous illumination	131
5.1.1	Problématique et méthodologie.....	131
5.1.2	Résultats du vieillissement différentiel pour les deux systèmes de référence..	133
5.2	Caractérisations de l'empilement couche N / MAPI des deux systèmes de référence après vieillissement	138

5.2.1	Caractérisations optiques des couches N / MAPI	138
5.2.2	Caractérisations structurales des couches N / MAPI.....	139
5.2.3	Caractérisations chimiques par XPS et ToF-SIMS	152
Chapitre VI. Optimisation de l'interface couche N / MAPI		167
6.1	Modification de l'interface couche N / MAPI.....	169
6.1.1	Objectifs de l'étude	169
6.1.2	Analyse de surface des couches SnO ₂	170
6.1.3	Mesure de profil par XPS des couches SnO ₂	176
6.1.4	Effet du taux de carbone de surface sur le PCE des cellules.....	179
6.1.5	Rôle du chlore	180
6.2	Evaluation de la stabilité des systèmes SnO ₂ (1) UV/O ₃ / MAPI et SnO ₂ (2) / MAPI	182
6.2.1	Vieillissement différentiel : couches N et couche N / MAPI.....	183
6.2.2	Caractérisations des empilements SnO ₂ / MAPI sous illumination	187
Chapitre VII. Voies d'amélioration de la stabilité des cellules sous illumination		199
7.1	Travail sur la couche active : Pérovskite double cations.....	201
7.1.1	Enjeux et objectifs	201
7.1.2	Caractérisations électrique et optique du système optimisé.....	202
7.1.3	Comparaison structurale entre la MAPI et la Pérovskite double cations	204
7.1.4	Evaluation de la stabilité du système à base de pérovskite double cations	205
7.1.5	Perspectives envisageables pour le système double cations	216
7.2	Travail sur la couche P : remplacement du PTAA	217
7.2.1	Dépôt WO ₃ par PVD	217
7.2.2	Dépôt WO ₃ par voie chimique	218
7.2.3	Perspectives sur le travail sur la couche P.....	219
Conclusions		223
Perspectives.....		226
Annexes.....		227

Références	230
Table des figures :	239
Table des tableaux :	252

Introduction

L’approvisionnement en énergie est l’un des défis les plus importants à relever pour l’humanité au XXIe siècle. La demande énergétique mondiale ne cesse d’augmenter en raison de la croissance économique et démographique. Pour répondre à ces besoins, la demande pour tous les combustibles est en perpétuelle croissance ; les combustibles fossiles représentant encore près de 70% de la consommation énergétique mondiale. Il en résulte une augmentation des émissions mondiales de CO₂ ainsi que l’épuisement des énergies fossiles.

Afin de diminuer l’impact de la demande croissante en énergie sur l’augmentation des émissions de carbone, les énergies renouvelables suscitent un intérêt croissant, notamment pour la production d’électricité. Elles comprennent principalement l’hydroélectricité, l’énergie éolienne, l’énergie solaire, géothermique et les énergies combustibles renouvelables. La Figure 1 présente l’évolution des parts respectives du solaire, de l’éolien et de la géothermie/biomasse dans la production d’électricité, avec une projection jusqu’en 2040.

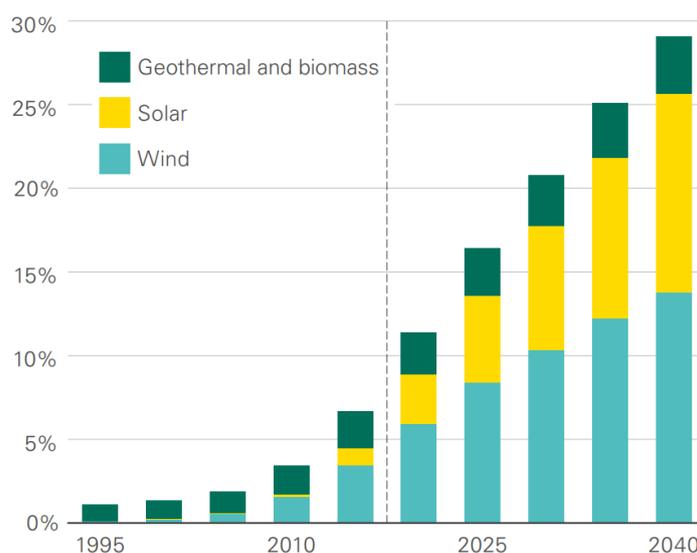


Figure 1. Distribution de Part d’énergie renouvelable dans la production d’électricité par source [BP Statistical Review of World Energy 2018]

En 2018, la production d’énergie solaire a connu une croissance très rapide, et devrait encore s’accroître durant les années à venir. Convertir l’énergie solaire en électricité est un moyen propre et durable pour résoudre les problèmes de crise énergétique et de réchauffement de la planète. Parmi les technologies photovoltaïques émergentes et prometteuses figurent les cellules solaires à base de matériaux de type Pérovskite hybrides. Ces dernières ont connu une

augmentation considérable de leurs rendements en seulement 10 ans de recherche. Ces matériaux présentent des atouts majeurs pour le photovoltaïque tels qu'une absorption optique élevée et une grande longueur de diffusion des porteurs de charge. Le matériau Pérovskite de référence de formule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a été le plus étudié durant les dernières années et est connu sous le nom de MAPI.

Pour pouvoir rivaliser avec la technologie silicium, les cellules solaires à base de Pérovskite doivent fournir une combinaison souhaitable de rendement élevé, de coûts de fabrication faibles et d'excellente stabilité. Par conséquent, une meilleure compréhension de l'influence de la structure chimique du matériau sur le fonctionnement des dispositifs et leur dégradation demeure indispensable à l'identification de nouveaux composés qui permettront à termes de lever les verrous technologiques actuels. Dans ce but, les travaux de recherche se sont concentrés durant les cinq dernières années sur les mécanismes de dégradation des Pérovskites vis-à-vis de l'air, la température et la lumière ainsi que sur les différentes voies d'amélioration de la stabilité intrinsèque et extrinsèque de ces dispositifs.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse ayant pour but l'étude de la structure de la pérovskite hybride de référence MAPI afin d'améliorer le rendement ainsi que la stabilité des dispositifs d'architecture dite N-I-P (structure verre /ITO / Couche N / Pérovskite / Couche P / Electrode d'or), en passant par l'étude du vieillissement du matériau vis-à-vis de la dégradation sous illumination. Du point de vue fondamental, on s'intéressera dans un premier temps aux relations structure / propriétés de la MAPI dans le but de comprendre l'influence de la structure de la pérovskite sur le fonctionnement des dispositifs. Ensuite, le vieillissement de la MAPI est étudié afin d'établir une corrélation entre la dégradation du matériau absorbeur et celle du dispositif complet. Finalement, de nouveaux matériaux plus prometteurs en termes de rendement et de stabilité seront intégrés au sein des dispositifs afin d'évaluer leurs performances et stabilités.

Nous commençons ce manuscrit par un premier chapitre d'analyse bibliographique qui présente la structure cristalline des pérovskites de manière générale, puis détaille la structure de la pérovskite de référence MAPI et des matériaux multi cations. Les différentes architectures existantes des cellules solaires à base de Pérovskite sont présentées, ainsi que les techniques de dépôt les plus répandues. Ensuite, les différents mécanismes de dégradation des Pérovskites sont abordés en fonction des paramètres intrinsèques et extrinsèques, de même que les principales voies d'amélioration de la stabilité des cellules solaires à base de Pérovskite.

Dans un second chapitre, nous décrivons le matériel employé et les méthodes développées dans le cadre de ces travaux. Plus précisément, les produits et les procédés utilisés tout au long de cette thèse pour la fabrication de couches minces et de dispositifs photovoltaïques sont présentés, De plus, les méthodes de caractérisations utilisées sont décrites en détail (principe et instrumentation).

Le troisième chapitre présente les deux systèmes de référence étudiés en cellules complètes en mettant en évidence l'influence de la couche N sur les propriétés structurales et morphologiques de la MAPI et leur impact sur les propriétés électriques. La stabilité des cellules complètes des deux systèmes est évaluée sous illumination.

Dans le quatrième chapitre, une étude fondamentale complète du système de référence est menée pour comprendre la structure et microstructure de la MAPI et son comportement en température. Nous présentons une étude in situ du processus de recuit qui nous permet d'identifier les intermédiaires réactionnels et le mécanisme de formation de la MAPI couche mince. Pour finir nous expliquons la dépendance de l'efficacité des cellules en fonction du temps de recuit à la lumière des résultats de l'étude structurale.

Le cinquième chapitre présente la méthodologie du vieillissement différentiel utilisée pour identifier les origines de l'instabilité des cellules complètes sous illumination. La couche active MAPI et l'interface couche N / MAPI sont caractérisés.

Dans le sixième chapitre nous présentons les résultats relatifs à notre travail d'optimisation de l'interface couche N / MAPI qui a consisté à étudier en détail l'impact de la composition chimique de la surface de couches N à base de SnO₂ sur les performances des cellules et leurs stabilités.

Finalement, le chapitre 7, plus prospectif, est consacré au travail d'amélioration des rendements et de la stabilité des dispositifs en modifiant la couche active : le matériau MAPI est remplacé par une pérovskite double cations. Des travaux préliminaires de modification de la couche P sont également présentés.

Pour finir, en conclusion, nous discutons les voies envisagées pour l'amélioration de la stabilité des dispositifs.

Chapitre I. Etat de l'art

1.1 Contexte général

1.1.1 Introduction générale sur le photovoltaïque

Récolter l'énergie solaire, énergie propre et presque inépuisable, est une approche prometteuse pour résoudre le problème énergétique de l'Homme dans le monde. L'effet photovoltaïque (PV), découvert en 1839 par le physicien Alexandre Edmond Becquerel, permet de convertir l'énergie du rayonnement solaire en électricité. En 1954, le premier dispositif photovoltaïque à 5 % de rendement, a été présenté au Laboratoire Bell, en utilisant du silicium cristallin [1], annonçant ainsi l'émergence de l'électricité photovoltaïque. De nos jours, l'énergie solaire fournit une petite fraction de l'énergie électrique totale générée. A titre d'exemple, la consommation d'électricité d'origine photovoltaïque en 2017 a représenté environ 2 % de la consommation d'électricité totale en France [source : *www.edf.fr*]. Toutefois, la part de l'énergie solaire est en train de croître considérablement ces dernières années.

Après plusieurs décennies de progrès, la technologie du silicium cristallin domine toujours le marché photovoltaïque mondial, avec respectivement 55 % et 36 % des parts de marché des modules de silicium polycristallin et monocristallin [2][3]. Les 9 % qui restent sont répartis entre une variété d'autres technologies photovoltaïques, telles que les couches minces polycristallines, les semi-conducteurs amorphes, les cellules solaires à colorant (DSSC), le photovoltaïque organique, etc. [4]

1.1.2 Les différentes technologies photovoltaïques

Il existe aujourd'hui trois générations principales pour les technologies photovoltaïques. Les matériaux absorbants de ces cellules solaires peuvent être des semi-conducteurs inorganiques, organiques ou hybrides. La première filière réunit les technologies photovoltaïques de 1ère génération et comprend des cellules à base de silicium monocristallin ou de germanium, généralement dopés au phosphore ou au bore. Le rendement maximal de ces cellules largement commercialisées est limité par le rendement limite théorique. En effet, la quantité moyenne de rayonnement solaire qui atteint la Terre représente 51% de l'énergie totale entrante, calculé théoriquement par Shockley et Queisser (SQ). Toutefois, toute la lumière qui atteint une cellule solaire ne peut pas être utilisée pour produire de l'électricité. Une cellule solaire à base de silicium, peut convertir 33% de ces 51% de rayonnement en électricité [5]. De manière

générale, la capacité d'induire un courant électrique dans une cellule solaire dépend de la longueur d'onde de la lumière solaire et du band-gap du matériau semi-conducteur.

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

Les technologies PV de troisième génération comprennent les cellules solaires à colorant (DSSC), les photovoltaïques organiques (OPV), les quantum dots et les Pérovskites. Ces nouvelles technologies doivent combiner plusieurs propriétés notamment des rendements élevés, une bonne stabilité et un faible coût de fabrication afin de pouvoir rivaliser avec la technologie silicium. Pour ces raisons, les recherches se sont focalisées durant ces dernières années sur les cellules solaires à base de matériaux Pérovskites hybrides, grâce à l'augmentation spectaculaire des rendements mesurés [6][7].

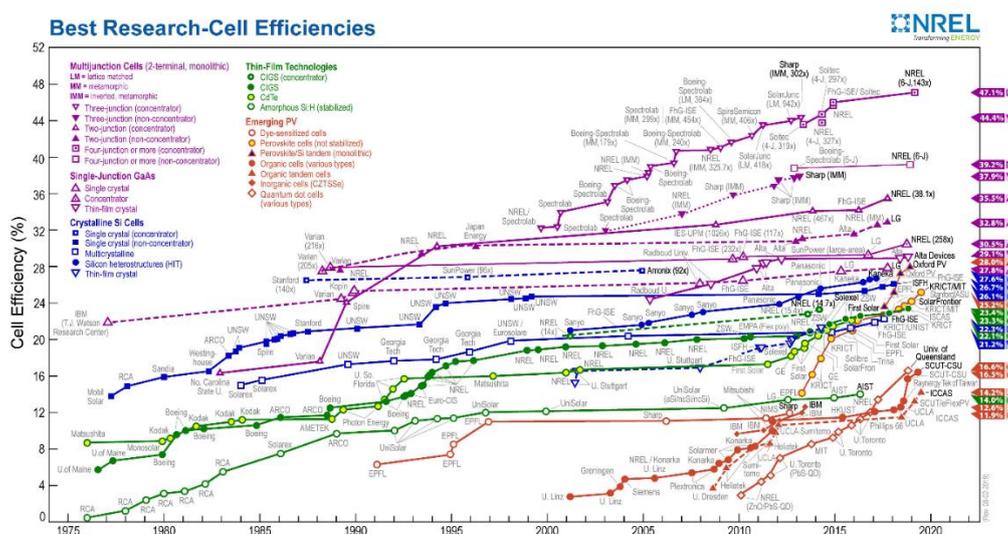


Figure 2. Rendements de conversion certifiés des meilleures cellules solaires des laboratoires de recherche dans le monde depuis 1976 pour diverses technologies photovoltaïques. Rendements publiés par le Laboratoire National de l'Énergie Renouvelable (NREL).

Comme l'illustre la Figure 2, les cellules à base de Pérovskite ont montré une très grande évolution de leur rendement qui est passé de 2,2% à 25,2% entre 2006 et 2019, montrant une perspective intéressante pour leur commercialisation [8]. La première utilisation des Pérovskites dans le solaire a été dans les cellules à colorant, ou cellules de Graetzel. Cette cellule solaire à base d'électrolyte liquide avait un rendement de conversion (PCE) de 3% en 2009 [9] et cependant n'avait pas attiré l'attention en raison de ses faibles rendements et

stabilité. Trois ans plus tard, des cellules solaires à base de Pérovskite (tout solide) ont atteint un rendement de 10% [10] [11] ouvrant ainsi la porte à la course au rendement. Dès lors, grâce aux travaux de recherche intensifs déployés au cours des dernières années, les efficacités de ces cellules ont très rapidement évolué en seulement quatre ans pour atteindre les 21% en fin 2015. A l'heure actuelle, le rendement record certifié est de 25,2% (cf. Figure 2), plaçant ainsi cette technologie parmi les meilleures des technologies actuellement présentes, et comme première candidate pour rivaliser avec la technologie du silicium dans un futur proche [7] [12]. Ces Pérovskites présentent de nombreux atouts pour le photovoltaïque et combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques tel que leur grande absorption optique [13][14], l'ajustement de la composition du matériau pour l'alignement des bandes d'énergie [15] et un coefficient d'absorption élevé donc une grande longueur de diffusion des porteurs de charge [6]. Cependant, malgré leur potentiel très prometteur, il reste encore des défis à relever qui freine pour le moment leur commercialisation, notamment la stabilité à long terme vis-à-vis de la température, la lumière, l'humidité et l'oxygène [16].

1.2 Cellules solaires à base de matériaux Pérovskites hybrides halogénées

1.2.1 Structure cristalline des Pérovskites

1.2.1.1 Présentation générale de la structure Cristalline

Le minéral pérovskite, titanate de calcium (CaTiO_3), nommé en l'hommage du minéralogiste russe Lev Perovski, a été découvert pour la première fois en 1839 par le minéralogiste allemand Gustav Rose. Cette structure cristalline, dont la formule chimique générale ABX_3 peut accueillir une multitude de combinaisons élémentaires différentes, constitue la classe de minéraux la plus abondante sur Terre [17]. Dans cette structure représentée à la Figure 3, le cation A occupe les huit sommets d'un cube entouré par douze anions X, alors que le cation B se trouve au centre d'un octaèdre formé par six anions X $[\text{BX}_6]^{4-}$ situés aux centres des faces du cube.

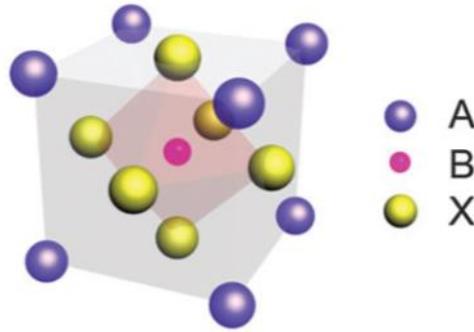


Figure 3. Illustration de la structure cristalline ABX_3 de la Pérovskite [18]

1.2.1.2 Structure Pérovskite pour le photovoltaïque

Depuis les dix dernières années, l'utilisation des Pérovskites organométalliques hybrides a particulièrement suscité l'attention des chercheurs. Dans les matériaux Pérovskites utilisés comme couche active, dans les dispositifs photovoltaïques, A est un cation monovalent, B est un cation métallique bivalent et X est un anion halogène. On peut en déduire leur stabilité cristallographique et leur structure probable en considérant un facteur de tolérance t et un facteur octaédrique μ [19]. Ici, t est défini comme le rapport de la distance A-X à la distance B-X. Dans un modèle de sphère idéal, on trouve :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \text{ et } \mu = r_B / r_X.$$

Où r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques des éléments A, B et X respectivement.

En général, les structures Pérovskites sont stables [14] quand t est compris entre 0,813 et 1,0107 et μ compris entre 0,442 et 0,895 [18]. Par conséquent, toute combinaison d'ions compatibles peut former un cristal de Pérovskite [20].

Le cation organique A agit comme un neutralisant de charge dans le réseau ABX_3 [21]. Cependant, sa taille est importante et peut entraîner l'agrandissement ou la contraction de tout le réseau, ce qui peut entraîner des variations de la longueur de la liaison B – X. Si le cation A est trop grand, la structure Pérovskite 3D sera défavorable. Si ce cation est trop petit, le réseau formé sera trop contraint [22]. Le cation du site A est typiquement $CH_3NH_3^+$, Cs^+ ou $H_2N-CH=NH_2^+$.

Le cation métallique B lourd divalent ayant un état d'oxydation (+II) le plus répandu pour l'application photovoltaïque est le Pb^{2+} . Il est possible de le substituer par un autre élément du

même groupe, tel que le Sn ou le Ge [23] [24]. Le remplacement du Pb a suscité l'intérêt des chercheurs afin de s'affranchir du problème de toxicité. Néanmoins, le Pb reste le plus stable à l'état d'oxydation (+II), contrairement aux Sn et Ge, qui passe de l'état d'oxydation (+II) à l'état d'oxydation (+IV) facilement [25], ce qui justifie que les cellules à base de Pérovskite contenant du Pb sont les plus stables et les plus performantes. Des mélanges de métaux ont été tentés, à titre d'exemple la Pérovskite $\text{MASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ réalisée en 2014 [26], une modulation du gap est obtenue en fonction du ratio x de Sn.

L'ion X^- est un halogénure (Cl^- , Br^- ou I^-) et sa variation engendre une modification de l'énergie de bande gap de la Pérovskite, comme expliqué ultérieurement [27].

1.2.1.2.1 Pérovskite simple cation

Depuis le début des recherches sur les Pérovskites hybrides halogénées, le matériau de formule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, connu aussi sous le nom de MAPI, a été le plus couramment étudié. Dans cette structure, le cation organique A est le méthylammonium CH_3NH_3^+ (MA). La MAPI a montré être un excellent absorbeur [28][29] dans les cellules solaires grâce à ses propriétés optiques et électriques [30][31]. Dans ce matériau, le cation MA ne contribue pas directement à la modification de ses propriétés, qui sont plutôt pilotées par la liaison Pb-I [31][32]. La MAPI possède une mobilité élevée des porteurs de charges ($\mu \sim 10^{-10} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). En outre, sa propriété de ferroélectricité intrinsèque améliore la séparation des charges [117]. Après photoexcitation de la MAPI, des excitons sont générés et se dissocient très rapidement (quelques picosecondes) [33] en porteurs libres grâce à leur faible énergie de liaison ($\sim 2 - 60 \text{meV}$) [34][35][36].

La MAPI possède une énergie de gap égale à 1,55 eV [36], très adéquate pour les applications photovoltaïques [29]. Son absorption optique dépend de l'halogénure utilisé et l'énergie de bande gap décroît avec l'électronégativité des anions [37] ainsi qu'avec la différence d'électronégativité entre le cation métallique et l'anion. Les matériaux à faible énergie de gap sont obtenus par insertion de l'iode, tandis que ceux à plus grande énergie de gap sont obtenus par insertion de brome et passe à 2,2 eV pour la MAPbBr_3 [38]. Il est possible alors de moduler ce gap en introduisant un mix d'halogénures (I et Br ou Cl et Br) pour élargir l'absorption sur tout le spectre solaire [38][39]. La Figure 4 (a) montre la variation des spectres d'absorption de la structure $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$: l'absorption de MAPbI_3 débute vers 800 nm tandis que celle de MAPbBr_3 est décalée jusqu'à 550 nm.

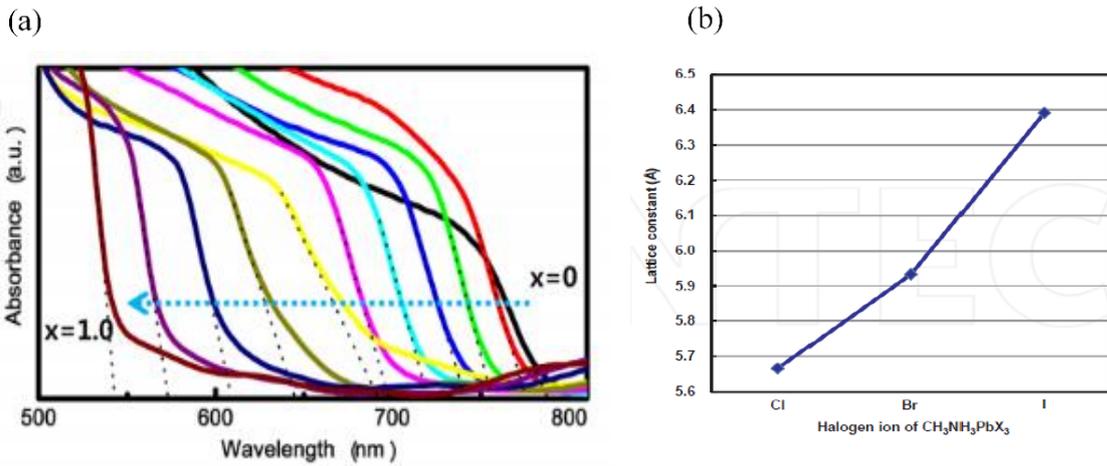


Figure 4. (a) Spectre d'absorption UV visible de la Pérovskite $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Br_x)_3$. x étant compris entre 0 et 1 [40]. (b) Paramètres de mailles de $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Cl, Br$ ou I).

De plus, les paramètres de maille du réseau cristallin dépendent fortement de la taille de ces ions halogènes. Comme l'illustre la Figure 4 (b), les rayons ioniques augmentent d'une manière linéaire avec les numéros atomiques, ce qui affecte les paramètres de maille de la Pérovskite $CH_3NH_3PbX_3$. Néanmoins, il faut noter que la structure Pérovskite avec un mix d'iode et de chlore est difficile à obtenir, étant donné qu'il n'est pas possible d'incorporer le Cl dans l'octaèdre PbI_6 .

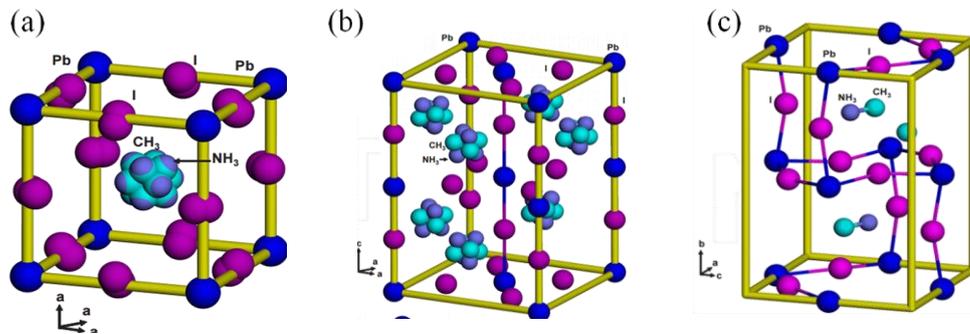


Figure 5. Les 3 structures cristallines de la MAPI ($CH_3NH_3PbI_3$) : (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique

La pérovskite MAPI peut aussi changer de structure cristallographique en fonction de la température. Il existe deux transitions de phase, conduisant à trois modifications structurales distinctes : la phase γ à basse température, la phase β à température intermédiaire et la phase α à haute température. À basse température ambiante, la MAPI cristallise dans une structure orthorhombique (cf. Figure 5). Comme le montre le Tableau 1 au-delà de 162 K, la MAPI

crystallise dans une structure tétragonale et subit une transition de phase tétragonale-cubique vers 327 K [41][42].

Phase	Température (Kelvin)	Structure	Groupe d'espace
γ	< 162	Orthorhombique	P2221 ₁
δ	162– 327	Tétragonale	I4/mcm
α	> 327	Cubique	Pm3m

Tableau 1. Transitions de phase de la MAPI

Le passage de la phase tétragonale à la phase cubique, au-delà de 327 K, induit une dilatation de la structure (augmentation des paramètres de mailles) et expansion du volume (Figure 6). Néanmoins, les conditions thermiques dans lesquelles les cellules solaires fonctionnent pourront atteindre les 80°C ce qui rend l'étude des transitions de phase de ces matériaux (entre le cubique et le tétragonal) primordial car il se produit dans une gamme de température qu'une cellule solaire peut subir quotidiennement.

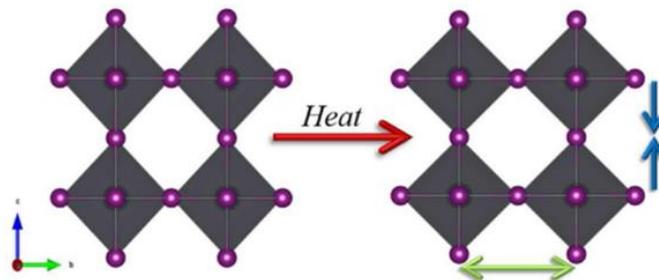


Figure 6. Illustration graphique de la modification des paramètres de maille de la MAPI après augmentation de la température [41]

Par conséquent, la dilatation thermique du matériau et son rôle dans la stabilité de la couche mince et du dispositif photovoltaïque, doit donc être prise en compte lors de l'optimisation des dispositifs [41]. Le comportement thermique de la MAPI en couche mince a été largement étudié dans ce travail de thèse et sera présenté en détail dans le chapitre 4.

Une autre Pérovskite simple cation intensivement étudiée a été la FAPI, obtenu en remplaçant le MA par un autre cation monovalent, le formamidinium $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA) pour former la Pérovskite FAPbI_3 . Cette Pérovskite de structure tétragonale, possède une énergie de gap de 1,48 eV, soit 870 nm. Ce gap, inférieure à celui de la MAPI, décale l'absorption de la FAPI vers le rouge, permettant d'augmenter la collecte de la lumière du côté infrarouge du spectre

solaire [43][26]. Cependant, bien qu'elle possède plusieurs avantages dont son énergie de bande gap, la FAPI a tendance à se transformer soit en phase photo inactive dite delta ou « phase jaune », [44] soit en phase dite alfa ou « phase noire » très sensible vis-à-vis de l'humidité [45] [46][47].

1.2.1.2.2 Pérovskite multi cations

Dans le but d'améliorer les propriétés optoélectroniques des Pérovskites hybrides ainsi que leurs stabilités, les recherches se sont focalisées sur le remplacement partiel du cation organique MA par FA pour obtenir des composés de type $MA_xFA_{1-x}PbI_3$ [48]. Ce mix de cations organiques permet de cristalliser la FA dans la phase noire souhaitée et d'étendre l'absorption à des longueurs d'onde plus longues [7]. Ainsi, les Pérovskites contenant un mix de cations ont attiré notablement l'attention durant les dernières années, étant donné que les pérovskites simple cation « pures » telles que les $MAPbX_3$, $FAPbX_3$ et $CsPbX_3$ ($X = Br$ ou I) présentent de nombreux inconvénients, liés principalement à leur faible stabilité thermique due à leur basse température de transition de phase autour de $55^\circ C$ [49]. Grâce à la synthèse d'une pérovskite mixte $MAFAPb(I_{1-x}Br_x)_3$, Yang et al, ont pu fabriquer des cellules dont les rendements ont dépassé les 20 % [50].

Afin d'améliorer la cristallinité de la pérovskite mixte $MAFAPbI_3$, les recherches récentes se sont focalisées sur l'ajout d'une petite quantité de césium (Cs) au mélange MA / FA. Ce cation possède un rayon ionique de $1,81 \text{ \AA}$, ce qui est considérablement plus petit que MA ($2,70 \text{ \AA}$) ou FA ($2,79 \text{ \AA}$), et permet la stabilisation de la phase noire de la $FAPbI_3$ et la suppression des défauts de cristallisation [45][46][47]. De plus, l'intégration du cation Rubidium Rb^+ , dont le rayon ionique est légèrement plus petit que celui du Cs^+ , a été proposée par M. Saliba et al, [51]. Quatre combinaisons différentes de cations organiques ont été introduites : $RbFA$, $RbCsFA$, $RbMAFA$ et $RbCsMAFA$, le rendement le plus élevé étant celui de la combinaison $RbCsMAFA$ (20,6 %). Plusieurs structures de Pérovskite avec un mix de cations organique ont été étudiées, quelques exemples sont reportés à la Figure 7. Les dispositifs les plus performants étaient ceux avec des Pérovskites ayant un facteur de tolérance de 0,94 à 0,98 (cercle rouge).

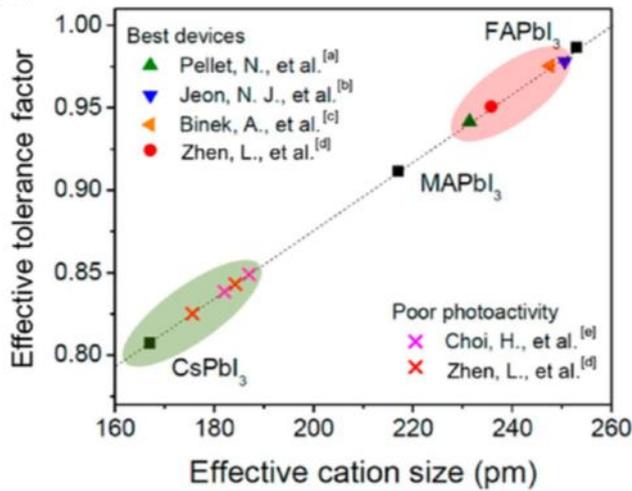


Figure 7. Résumé des facteurs de tolérance effectifs de différentes Pérovskites mixtes tirées de la littérature. (a) MA_{0.6}FA_{0.4}PbI₃, (b) (FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x (x=0,15), (c) MA_{0.13}FA_{0.87}PbI₃, (d) Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃ et [e] MA_{0.9}Cs_{0.1}PbI₃ [52] [53]

1.2.2 Présentation des différentes structures des cellules solaires Pérovskites

Il existe différentes architectures de cellules solaires à base de Pérovskite. À ce jour, deux principales architectures sont étudiées : la mésoporeuse et la planaire. Ces deux structures peuvent être de type N-I-P ou P-I-N. La Figure 8 une description des architectures qui existent et leur développement, ainsi que les principaux matériaux utilisés pour chaque type de structure.

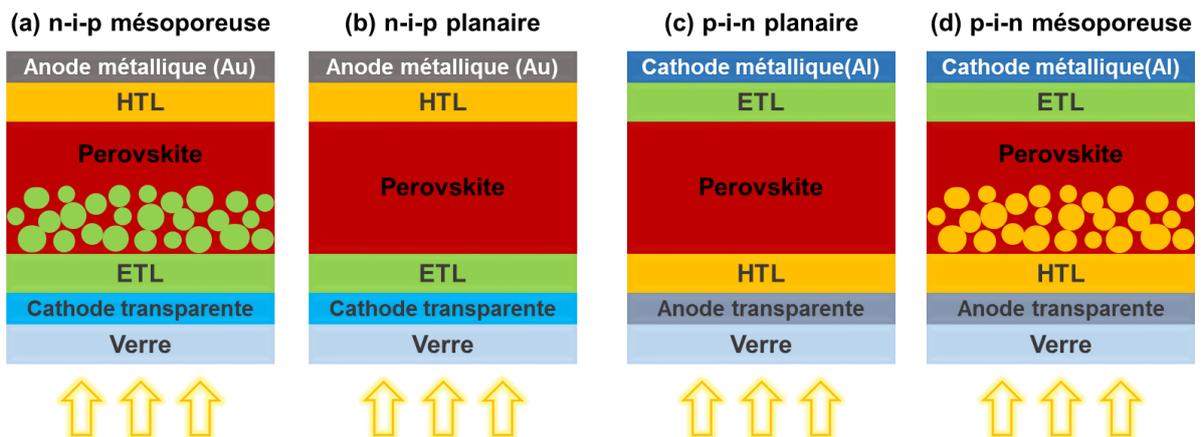


Figure 8. Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a) structure mésoporeuse N-I-P, (b) structure planaire N-I-P, (c) structure planaire P-I-N, et (d) structures mésoporeuse P-I-N

1.2.2.1 Structure mésoporeuse et structure planaire

La première cellule solaire à base de Pérovskite, rapportée par le groupe de Miyasaka, adoptait la même structure que les cellules à colorants, et utilisait un électrolyte liquide [54]. Depuis, cet électrolyte liquide a été remplacé par l'utilisation d'une couche d'oxyde métallique mésoporeuse (TiO_2 et Al_2O_3) comme support pour le dépôt de Pérovskite. Cette configuration mésoporeuse, illustrée à la Figure 8 (a), a permis l'obtention des premières cellules à rendements élevés. La morphologie de la pérovskite est dans ce cas principalement contrôlée par l'échafaudage mésoporeux sous-jacent, ce qui rend le dépôt de pérovskite facile et reproductible [55][56][57]. Les principaux inconvénients de cette structure sont les faibles Voc et la faible absorption de la lumière pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm [58]. De plus, le dépôt de la couche mésoporeuse nécessite généralement un processus de recuit à haute température, ce qui est peu pratique pour la fabrication de dispositifs de grande surface sur des substrats flexibles. Par conséquent, en optimisant les interfaces et en contrôlant la croissance de la pérovskite, il a été possible de s'affranchir de la couche mésoporeuse tout en obtenant des rendements élevés [59]. Des structures planaires, s'inspirant du photovoltaïque organique, ont ainsi été développées dans lesquelles la pérovskite est déposée entre deux couches semi-conducteurs, une de type N dite couche de transport d'électrons (ETL), et une autre de type P dite couche de transport de trous (HTL). Ces structures planaires peuvent être classées en deux catégories : N-I-P directe ou P-I-N inverse, selon quelle couche de transport rencontre la lumière en premier. En raison des différences de traitement, l'architecture des dispositifs détermine le choix des matériaux de transport de charges (ETL et HTL) et de collecte (cathode et anode), les méthodes de préparation des matériaux correspondantes et, par conséquent, les performances des cellules. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'architecture planaire de type N-I-P.

1.2.2.2 Structure planaire N-I-P directe

Pour cette architecture, le TiO_2 nanoparticule a été utilisé en premier comme couche N. Un premier dispositif avec la structure FTO / TiO_2 / MAPbI_3 / P3HT / Ag a été réalisé par Boyen et al avec un PCE de 13,6% en utilisant une couche de TiO_2 traité à basse température [18]. Les travaux de recherche ont montré que la composition chimique et les conditions de traitement thermique sur la couche de TiO_2 avaient des effets critiques sur les performances du dispositif. Un grand travail a été consacré au remplacement de la couche de TiO_2 par une autre couche N pour obtenir un transport de charge efficace tout en optimisant la croissance de la pérovskite et

le contrôle de la densité de défauts créée dans cette couche. En plus des couches N à base de TiO_2 , d'autres matériaux ont également été mis au point, tels que les nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO), les nanocristaux de Sélénure de cadmium (CdSe), le dioxyde d'étain (SnO_2), les oxydes de tungstène (WO_x) et les couches organiques telles que le [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle (PC_{61}BM) [18] [60]. Après l'utilisation des couches minces de SnO_2 comme couche N par Tian et ses collaborateurs, les travaux de recherche se sont de plus en plus focalisés sur l'utilisation de cette couche N en utilisant différentes méthodes de dépôt et de préparation de solution : méthode de décomposition thermique, spin coating à partir de solution colloïdale ou dépôt de couche atomique (ALD). Plus récemment, l'efficacité des cellules à base de SnO_2 a été rapportée par le groupe de You en contrôlant avec précision la couche de passivation de surface de PbI_2 et l'efficacité certifiée a été de 20,9% [61].

Les couches de transport d'électrons et de trous ont de multiples rôles dans les cellules solaires à pérovskite, notamment extraire sélectivement les porteurs de charges et minimiser la recombinaison des porteurs aux interfaces entre l'électrode et la couche de transport et entre la couche de transport et la pérovskite. Il est important de garantir un alignement correct des niveaux d'énergie entre ces couches et la pérovskite pour éviter les barrières énergétiques à l'interface qui pourraient entraver de manière significative l'extraction des porteurs de charge [62]. La Figure 9 montre un récapitulatif des différentes couches ETL et HTL (oxydes métalliques et matériaux organiques) qui sont généralement adoptées dans l'architecture planaire de type N-I-P. De manière générale, la couche d'ETL doit avoir une bande de conduction (CB) alignée ou légèrement inférieure à celle de l'absorbeur Pérovskite. Une couche d'HTL devrait avoir une bande de valence (VB) plus faible, par rapport à la VB de la pérovskite. De plus, les positions minimales de la bande de conduction et maximales de la bande de valence devraient être également appropriées.

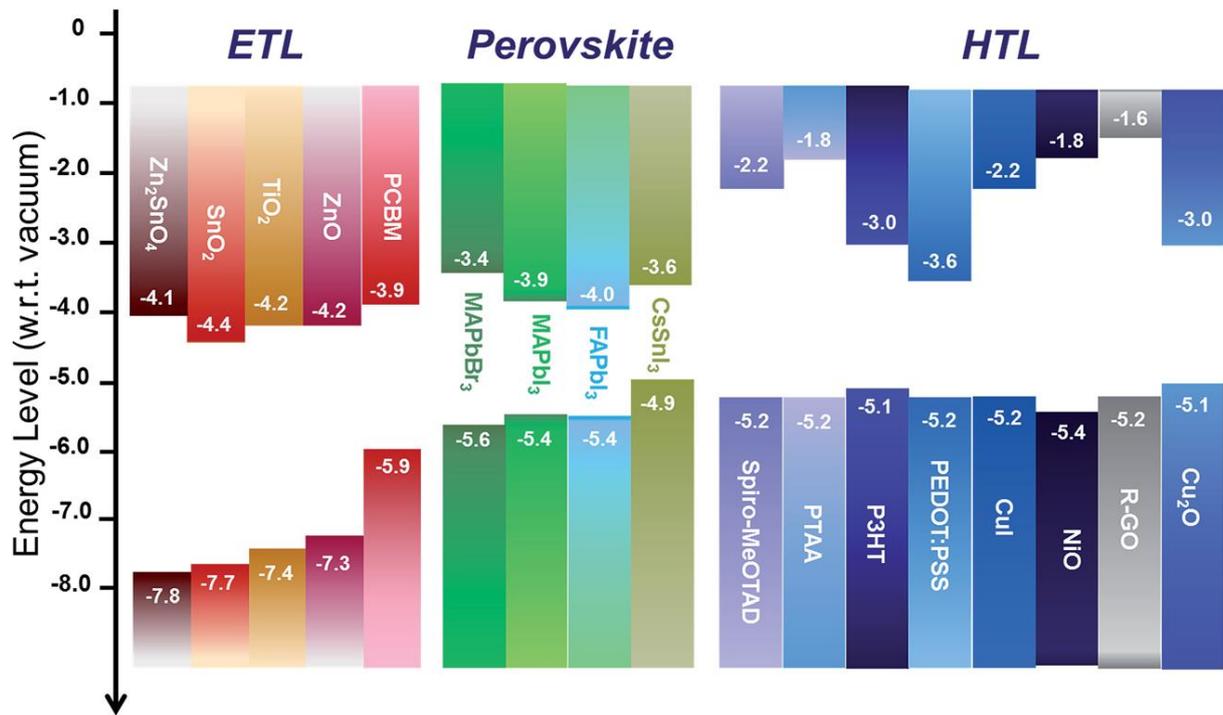


Figure 9. Illustration des valeurs de niveaux d'énergie par rapport au niveau de vide de différents matériaux ETL (à gauche), pérovskites et matériaux HTL (à droite), tirées de la littérature, dans des cellules solaires à Pérovskite. Ces valeurs peuvent changer en fonction des méthodes de dépôt et des traitements post-dépôt [62].

1.2.2.3 Structure planaire P-I-N inverse

Dans la structure P-I-N, la couche P (HTL) est déposée en premier sur le substrat verre / ITO, et est généralement un polymère conducteur de 50 à 80 nm d'épaisseur, tel que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) (PSS). La couche mince de pérovskite est ensuite déposée sur la couche HTL et le dispositif est complété en déposant la couche N (ETL) au-dessus de la pérovskite. Cette couche, de manière générale, est une couche organique, typiquement le PCBM d'épaisseur de 10 à 60 nm et une cathode en métal (Al / Ag). Récemment, les efficacités du dispositif ayant une architecture P-I-N planaire ont considérablement augmenté grâce à l'utilisation de méthodes de préparation plus avancées [61] et au développement de cette structure qui a utilisé des couches inorganiques tels que les oxydes de Nickel (NiO) et de Zinc (ZnO), ce qui a permis d'élargir le choix des couches HTL.

1.2.3 Précurseurs et techniques de dépôt

Les performances électriques des cellules solaires à base de couche mince sont principalement déterminées par la qualité du film de l'absorbeur. Afin de réaliser des couches pérovskites de

haute qualité avec une morphologie uniforme et une bonne cristallinité, il est indispensable de contrôler la composition des couches et des interfaces. Cela peut être piloté par les techniques de dépôts, la nature des précurseurs, l'ajout d'additifs et les conditions de traitements des couches.

1.2.3.1 Précurseurs pour Pérovskite MAPI

La solution de précurseurs pour la pérovskite MAPI est préparée en mélangeant les halogénures organiques, iodure de méthylammonium (MAI) ou chlorure de méthylammonium (MACl) et les sels de plomb (PbI_2 ou PbCl_2), en ratio 3 :1 entre l'iode et le Plomb, dans du γ -butyrolactone (GBL), du diméthylformamide (DMF) ou du diméthylsulfoxyde (DMSO). En variant les ratios des précurseurs, il est possible d'obtenir des structures de pérovskite variables plus ou moins riche en MAI.

L'introduction du chlore dans les couches minces de MAPI est possible en utilisant le PbCl_2 ou le MACl dans les précurseurs. De nombreuses recherches se sont focalisées sur la compréhension du rôle du chlore étant donné que sa présence est très bénéfique et a un impact positif sur la croissance et la morphologie [63] [64], augmentant la taille et la texture des cristallites (Figure 10). En outre, une quantité infime de chlore améliore considérablement les propriétés électriques de la MAPI, en augmentant la longueur de diffusion des électrons et la durée de vie des porteurs de charge [65]. La mobilité des électrons a été améliorée de $9,21 \times 10^{-6}$ à $3,88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle des trous de $1,75 \times 10^{-5}$ à $3,48 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par introduction du Cl en utilisant la technique de recuit à la vapeur d'acide chlorhydrique [66]. De même, de nombreuses recherches ont prouvé que l'incorporation de Cl était bénéfique pour la réduction de l'effet d'hystérésis [67][68] [69] [70]. Cependant, les mécanismes menant à un tel comportement ne sont pas encore bien établis. La question de savoir si le chlore est incorporé dans la structure de MAPbI_3 a longtemps été sujet à débat. Les miscibilités des solutions de PbI_2 / MACl ou PbCl_2 / MAI ont été étudiées par Franz et al, et ont montré que le remplacement de l'iode par du chlore dans la structure MAPbI_3 était limité à 2,2% en moles, la limite étant de 1,3% en moles pour la substitution du chlore par l'iode dans la pérovskite chlorée MAPbCl_3 .

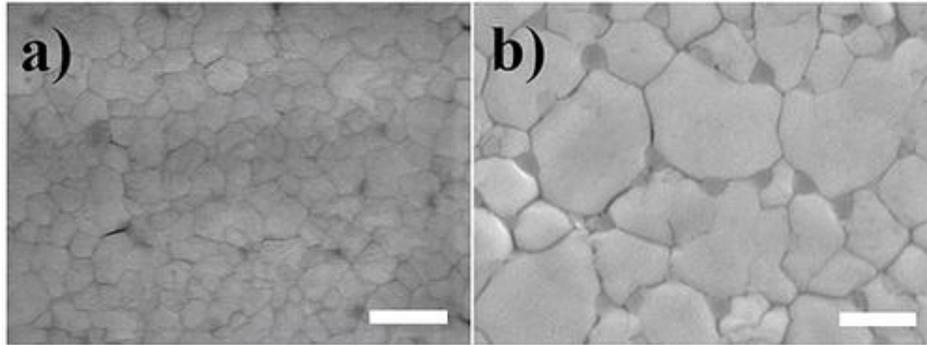


Figure 10. Image MEB de couche (a) MAPi obtenue à partir de solution de précurseurs sans chlore et (b) MAPi obtenue à partir de solution de précurseurs contenant 5% de Chlore

1.2.3.2 Précurseurs pour Pérovskite multi cations

La maîtrise de la morphologie, de la cristallinité et de la qualité de la couche devient plus complexe dans le cas des pérovskites multi cations, mettant en jeu plus que 5 précurseurs différents. Les recherches ont commencé avec des mélanges de cations organiques MA / FA et des mix d'halogénures I et Br ou Br et Cl, pour atteindre des systèmes plus complexes tels que (Cs/FA/MA)Pb(I/Br) ou encore (Rb/Cs/FA/MA)Pb(I/Br). Pour le système triple cations le plus répandu, la solution de précurseur est formée par différentes solutions : CsI, FAI, MABr, PbI₂ et PbBr₂. Une étude a montré la corrélation entre le temps de vieillissement de la solution des précurseurs triple cations et les performances électriques des dispositifs ainsi que la qualité cristalline du film pérovskite [71]. Une solution de précurseur vieillie pendant un temps optimal était dépourvue de gros agrégats colloïdaux, tandis que d'autres (plus courtes ou plus longues que le temps optimal) contenaient des agrégats de la taille d'un micron. Il est probable que les effets du vieillissement des solutions de précurseurs varient selon les types de précurseurs utilisés. Les conditions de préparation des solutions et leur durée de vieillissement ne peuvent pas être directement appliquées à une autre solution et une compréhension de la chimie de la solution spécifique au matériau est nécessaire. Récemment, une étude a montré l'effet d'ajout du chlore dans les précurseurs des pérovskites multi cations et sera détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

1.2.3.3 Techniques de dépôt

Durant les dernières années, les méthodes de synthèse des pérovskites hybrides ont considérablement évolué pour l'élaboration de couche mince de haute qualité cristalline afin de garantir de meilleures performances en dispositifs. Dans cette partie, différentes techniques de

dépôt de la pérovskite sont présentées telles que : dépôt en solution (voie chimique) en une étape [72] et en deux étapes [73], procédés en solution assistés par phase vapeur [74] et dépôts par co-évaporation [7].

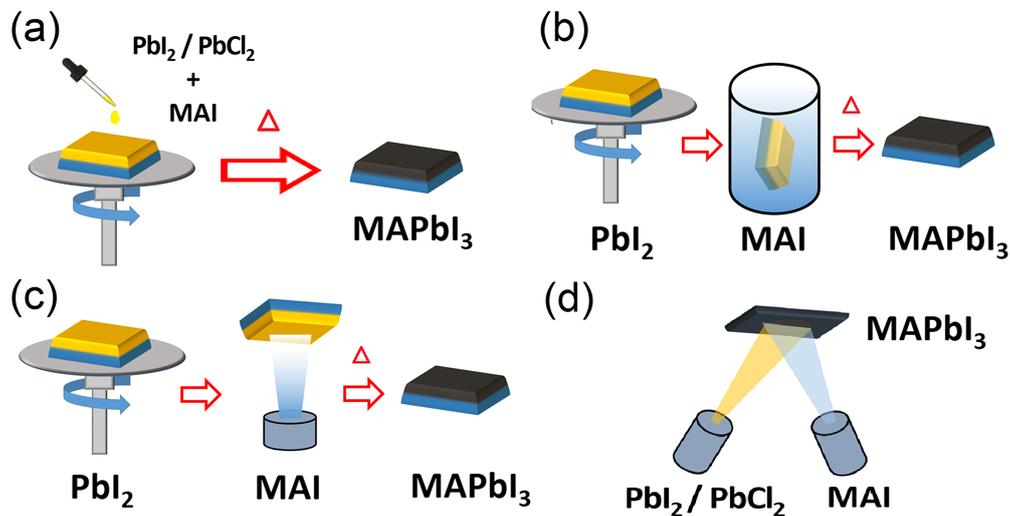


Figure 11. Techniques de dépôt des couches minces pérovskite MAPI : (a) dépôt en solution (voie chimique) en une étape, (b) dépôt par voie chimique en deux étapes, (c) dépôt en deux étapes par solution et évaporation et (d) dépôt par co-évaporation [7]

1.2.3.3.1 Dépôt en solution (voie chimique) en une étape

C'est la méthode de dépôt, la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité et du faible coût du procédé de fabrication (Figure 11 (a)). La solution de précurseurs est déposée par spin coating sur le substrat et est ensuite recuite, généralement en boîte à gants. Plusieurs paramètres doivent être contrôlés tels que les températures et les temps de recuit, l'environnement chimique (niveaux d'oxygène et d'humidité) ainsi que les paramètres de dépôt [75][76], afin d'obtenir la cristallinité, la phase et la morphologie de la pérovskite souhaitée. Le premier dispositif préparé par voie liquide en une étape présentait un rendement de 9,7% [77]. Wang et al. ont publié des dispositifs aux rendements supérieurs à 17 % obtenus pour une pérovskite dissoute dans un solvant mixte DMF-DMSO [78]. Park et al, ont ensuite amélioré cette technique en ajoutant une étape de rinçage avec du diethylether qui permet de retirer seulement le DMF et non le DMSO et ont obtenu un rendement record de 19,7 % [79].

Ils existent aussi d'autres méthodes de dépôt en solution, en plus du dépôt par spin-coating, notamment le doctor blade [80], l'impression jet d'encre [81] et le slot die [82]. Ces techniques permettent la fabrication de dispositifs PV à grande échelle mais le rendement atteint par ces techniques reste à l'heure actuelle inférieure à celui par spin coating pour les petites surfaces.

Dans le cas des pérovskites multi cations, une étape de « quenching », illustré à la Figure 12, peut être nécessaire afin d'obtenir des couches minces uniformes, denses et de haute cristallinité. Quelques secondes avant la fin du spin-coating, l'anti-solvant est ajouté (quelques μL) avant le recuit [83].

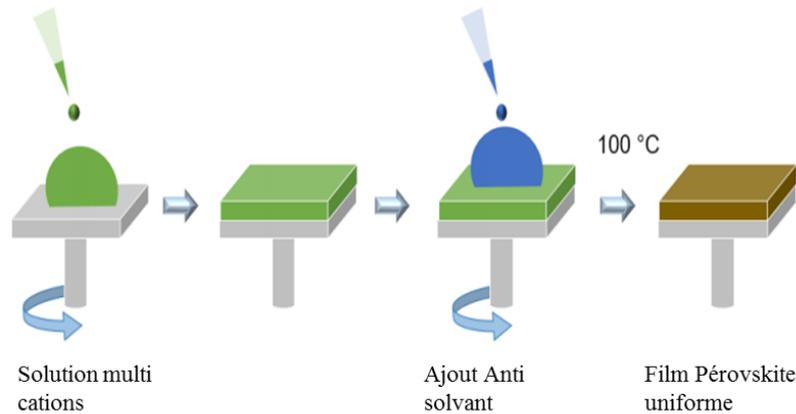


Figure 12. Etape de quenching par un anti-solvant pour la préparation de films de pérovskite multi cations uniformes et denses. La couche mince de pérovskite est ensuite recuite à 100°C.

1.2.3.3.2 Dépôt en solution (voie chimique) en deux étapes

Plusieurs manières sont possibles et peuvent être combinées pour cette techniques de dépôt, mais de manière générale le principe est le même : en premier lieu, le précurseur contenant l'ion métallique (sel de plomb) est déposé sur le substrat, puis le substrat est exposé à un liquide ou sel organique pour initier la réaction, étape durant laquelle le film de PbI_2 se transforme en pérovskite (Figure 11(b)). La couche sera ensuite recuite pour éliminer l'excès de sel organique et de solvant et assurer une meilleur cristallinité de la couche [73] [84]. Du point de vue industriel, la méthode de dépôt en deux étapes est plus compliquée que celle en une étape, mais permet un meilleur contrôle du procédé de dépôt de la couche aboutissant à des films de pérovskite plus uniformes et plus denses [85].

1.2.3.3.3 Dépôts en deux étapes par solution et évaporation

Cette méthode de dépôt est une modification de la méthode de dépôt en solution en deux étapes, dans laquelle le sel de plomb est déposé par spin coating et la MAI est introduite en phase vapeur plutôt que par voie liquide en solution (Figure 11 (c)). Cette méthode permet un meilleur contrôle de la morphologie et de la taille des grains via la cristallisation gaz-solide ce qui permet d'obtenir des couches minces uniforme et homogène. Toutefois, l'utilisation de cette méthode

est limitée car la réaction gaz-solide nécessite des dizaines d'heures pour une conversion complète [74] [86].

1.2.3.3.4 Dépôts par co-évaporation

Les dépôts par co-évaporation (Figure 11 (d)) consiste à faire déposer simultanément le sel de plomb (PbCl_2 ou PbI_2) et les iodures ou chlorure de méthylammonium en phase vapeur. Cette technique permet de réaliser des couches minces ayant une épaisseur et une composition uniformes sans présence de joints de grains. En utilisant la technique d'évaporation thermique à double source, l'équipe de Snaith a préparé la première cellule solaire à base de MAPI, dont l'efficacité a dépassé 15% [10]. Bien que les dépôts thermiques par évaporation permettent d'obtenir des couches homogènes, il est indispensable de contrôler précisément la température pendant le dépôt de manière à conserver la stabilité des précurseurs. Ainsi, seuls quelques groupes de recherche ont signalé des cellules solaires à haute efficacité préparés par cette méthode [10] [87] [88] vu la difficultés de contrôle des vitesses d'évaporation relatives des différents précurseurs ainsi que le contrôle de la stœchiométrie pour les systèmes multi cations plus complexes.

1.3 Stabilité des cellules solaires Pérovskites

Pour être commercialisées sur le marché, les cellules solaires à base de pérovskite doivent présenter, en plus de leur rendement élevé, une longue durée de vie sur plusieurs années, ce qui n'a pas encore été atteint à l'heure actuelle. Les principales causes de dégradation des cellules solaires peuvent être liées à divers facteurs externes tels que l'humidité, l'oxygène, la température et l'illumination ainsi qu'à des facteurs intrinsèques internes tels que la migration des ions au sein des différentes couches et les réactions aux interfaces. Par conséquent, il est primordial de comprendre comment et pourquoi ces matériaux se dégradent pour définir les mécanismes de leur dégradation. Une telle compréhension est primordiale pour améliorer la stabilité intrinsèque et extrinsèque des matériaux pour une fabrication de dispositifs plus stables.

Il faut noter que grâce aux travaux de recherche, la stabilité est largement améliorée depuis le début des travaux sur ces cellules, commençant par la MAPI et arrivant aux multi-cations. En 2011, les dispositifs perdaient environ 80% de l'efficacité initiale après 10 min de vieillissement [89]. En 2012, la stabilité a été remarquablement améliorée, passant de quelques minutes à plus

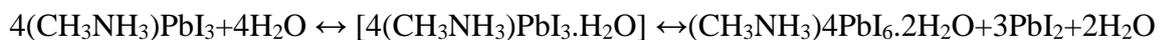
de 500 heures en utilisant une architecture N-I-P avec une couche P à base de spiro-MeOTAD [90]. Dans cette partie, nous présentons les facteurs de dégradation des cellules à base de pérovskite vis-à-vis de l'humidité, la température et l'illumination, en décrivant les principaux mécanismes de dégradation illustrés dans la littérature.

1.3.1 Dégradation des Pérovskites vis-à-vis de l'air et de la température

1.3.1.1 Dégradation à l'air ambiant

L'instabilité vis-à-vis de l'exposition à l'air ambiant est un défi pour réaliser des cellules solaires stables. Zhao et al. en 2016, ont montré qu'en présence d'humidité, une réaction d'oxydo-réduction convertit la MAPI (MAPbI_3) en $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [91]. Ensuite, une autre réaction d'oxydo-réduction a lieu et la $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se décompose en MAI et PbI_2 , et finalement le MAI formé réagit avec l'humidité pour donner l'iodure d'hydrogène HI [92]. Contrairement à la structure cristalline MAPbI_3 , la structure cristalline $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est constituée d'un assemblage d'octaèdres PbI_6^{4-} et de $(\text{CH}_3\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{NH}_3\text{C})_2^{4+}$ organisés selon le réseau de type NaCl [93]. La formation de ce composé, en tant que première étape du mécanisme de dégradation, suggère fortement que l'étape initiale du processus de décomposition de la MAPI est initié par l'affaiblissement de la liaison hydrogène entre les octaèdres PbI_6 et le cation MA [94].

D'autre part, Leguy et ses collaborateurs ont montré que d'autres compositions d'hydrates peuvent être observables lors de la décomposition de la MAPI, avec formation du monohydrate, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en premier. Le dihydrate $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut être formé par hydratation supplémentaire du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, comme décrit dans l'équation ci-dessous :



Cependant, la formation du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut être un processus réversible et reformer du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cristallin lorsque la forme hydraté est déshydratée, et même les performances photovoltaïques peuvent être rétablies en utilisant des techniques de déshydratation [95]. En revanche, l'exposition à un excès d'eau entraîne un changement irréversible en PbI_2 et conduit à la dissolution complète de la couche de MAPI.

Plusieurs études sur la stabilité de la pérovskite ont été menées dans des conditions ambiantes, sans contrôles environnementaux rigoureux. Dans ces cas, l'humidité relative peut être très

différente en raison des variations météorologiques journalières et saisonnières, ce qui rend difficile les comparaisons significatives entre les expériences effectuées dans différents laboratoires limitant ainsi la possibilité d'obtenir une compréhension pertinente des processus de décomposition à l'air. Kelly et al ont montré une étude de la décomposition de la MAPI en contrôlant soigneusement l'humidité relative d'une enceinte climatique et en utilisant la spectroscopie d'absorption in situ et la diffraction des rayons X à incidence rasante in situ (GIXRD) pour surveiller les modifications de la cristallinité de la pérovskite. La Figure 13 montre que lorsque l'humidité relative (RH) augmente de 50% à 80% en atmosphère inerte (N_2), l'absorption à 410 nm diminue de manière drastique [94].

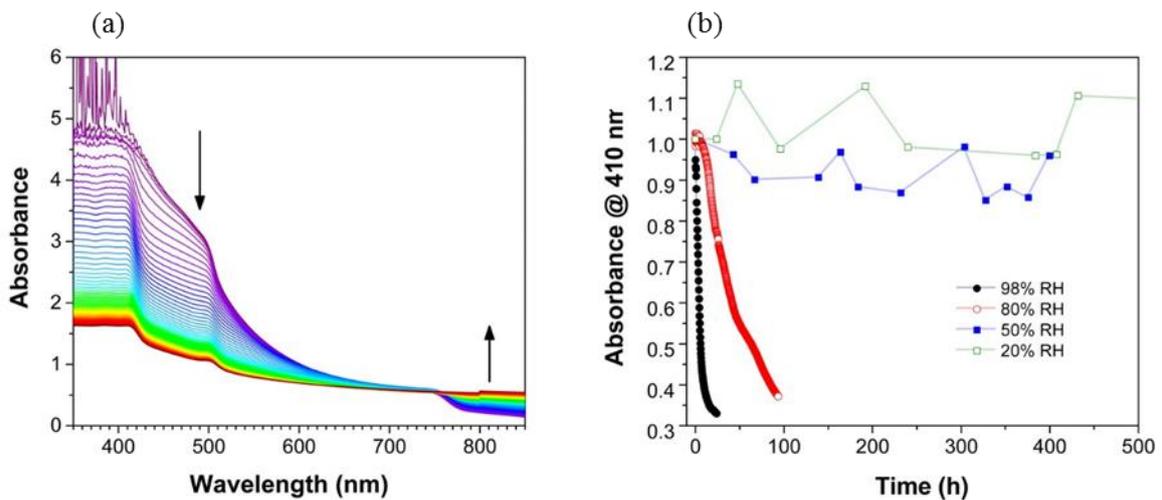


Figure 13. (a) Spectres UV-vis, acquis à des intervalles de 15 minutes, d'un film de MAPI exposé à une humidité relative de $98 \pm 2\%$. (b) Absorbance normalisée à 410 nm en fonction du temps pour les films de pérovskite exposés à diverses humidités relatives. Les données à 50% et 20% RH ont été acquises une fois toutes les 24 heures [94].

Leurs travaux ont également montré que le choix de la couche HTL est crucial et pouvait réduire les effets de l'humidité sur les dispositifs N-I-P en maintenant une meilleure stabilité de la pérovskite. Cependant, cet effet ne pourrait durer que quelques heures et plus tard, l'absorption continuerait à diminuer rapidement [96].

1.3.1.2 Dégradation à la température

Les températures au sein des dispositifs peuvent dépasser les 45°C lorsque les cellules solaires fonctionnent sous illumination ($1 \text{ sun } 1000\text{W/m}^2$) [91]. Selon les normes internationales, une stabilité à long terme à une température de 85°C est nécessaire pour pouvoir rivaliser avec les autres technologies photovoltaïques [97]. Par conséquent, l'étude de la stabilité thermique de

dispositifs solaires à base de pérovskite a beaucoup attiré l'attention des chercheurs. Différentes voies de dégradation ont été proposées, mais de manière générale la MAPI a tendance à se dégrader même à des températures dépassant légèrement les températures ambiantes, vu que sa température de transition de phase dans les couches minces est aux alentours des 50°C, pour former du PbI₂, selon l'équation suivante :



La dégradation est initiée par la rupture de la liaison faible Pb-I-Pb le long de la direction (001), après cela, le PbI₂ se forme dans sa structure trigonale énergétiquement favorable. Au cours de ce processus, CH₃NH₂ et HI se subliment en phase gazeuse [98]. Ces études menées dans des atmosphères sèches et inertes ont révélé qu'aucun hydrate de MAPbI₃ n'est généré pendant le processus de dégradation, ce qui montre que la transformation en PbI₂ est entièrement due à la dégradation induite thermiquement [99].

De même, Philippe et ses collègues ont étudié l'effet de l'augmentation de la température sur les couches minces de MAPbI₃ [100], en utilisant la spectroscopie photoélectronique à rayons X à haute énergie (HAXPES) au lieu de la DRX dans leur étude. La technique HAXPES permet de déterminer la composition chimique de la couche indépendamment de la cristallinité, et donne une information spécifique sur l'élément ionisé et son environnement chimique. Les couches ont été analysées quantitativement en calculant les rapports atomiques I/Pb (représenté en cercle rouge) et N/Pb (représenté en diamant noir) dans la Figure 14 fonction des différentes variations de température. La diminution de ces ratios représente la conversion de la pérovskite en PbI₂. En effet, le chauffage à 100°C pendant 20 minutes a réduit de manière significative les deux ratios qui passent de 3 à 2 et de 1 à 0 pour I / Pb et N / Pb, respectivement. Ceci indique que le film s'est complètement décomposé en PbI₂, résultat en accord avec l'équation de dégradation de la MAPI proposée ci-dessus.

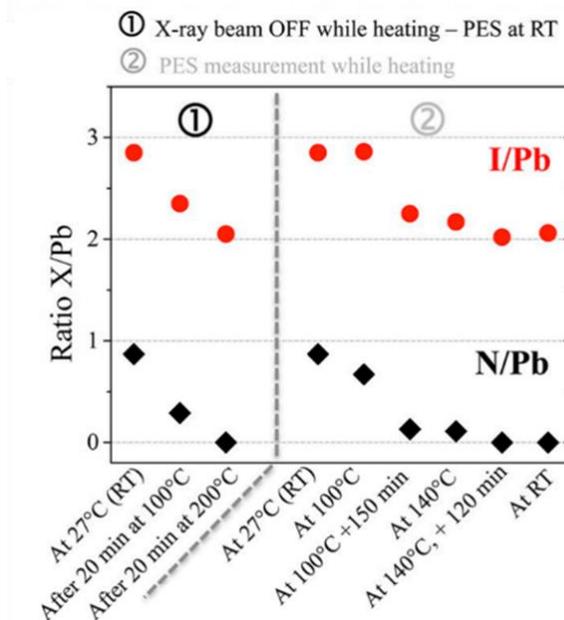


Figure 14. Le rapport atomique I / Pb (cercle rouge) et N / Pb (diamant noir) à des températures élevées analysé à partir de la mesure par spectroscopie photoélectronique HAXPES [100].

En plus de la dégradation de la couche Pérovskite, la stabilité des autres couches de l'empilement du dispositif a également été sujet à de nombreuses études. En effet, les températures élevées peuvent provoquer la diffusion de l'électrode métallique et la dégradation de l'architecture du dispositif [96]. Tress et son équipe ont trouvé par analyse élémentaire sur des dispositifs vieillis, que des quantités considérables d'or de l'électrode se diffusent à travers la couche HTL dans la couche pérovskite, ce qui dégrade les performances électriques notamment le FF [101]. De plus, ces atomes d'or peuvent créer des pièges dans le semi-conducteur, ce qui favorise les recombinaisons non radiatives et dégrade par conséquent la Voc ainsi que la Jsc. Cet effet a été démontré en faisant vieillir un empilement sans l'électrode d'or et en comparant avec le vieillissement d'un empilement complet avec l'électrode d'or vieilli au-dessus. Le remplacement de l'électrode d'or vieilli par une nouvelle électrode a permis de récupérer partiellement la Jsc (Figure 15). Cela indique aussi que l'interface HTL/électrode a également été dégradée. Cette même étude a aussi montré qu'en introduisant une couche de chrome (Cr) métallique intermédiaire entre l'HTL et l'électrode d'or, les pertes d'efficacité irréversibles à long terme induites par la température sont évitées.

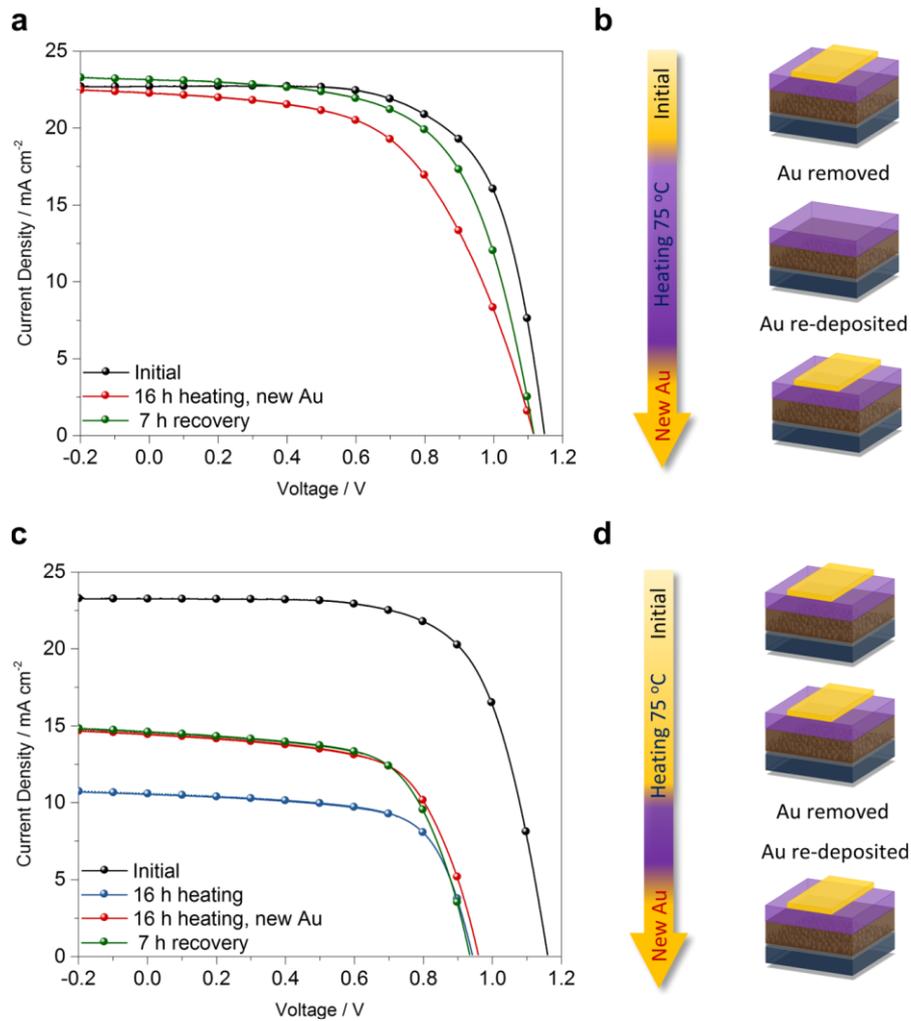


Figure 15. Courbes J-V de deux dispositifs préparés de manière identique et vieillis à 75°C en obscurité en atmosphère inerte (N₂) pendant 16 h. Pour le 1^{er} dispositif (a) l'électrode est retirée avant le chauffage, puis une nouvelle électrode d'or est déposée après 16h à 75°C. Pour le 2^{ème} dispositif (c), le vieillissement a été fait avec l'électrode d'or et la courbe J-V enregistrée après 16h à 75°C (courbe bleue). L'électrode d'or a ensuite été retirée puis remplacée par une nouvelle électrode (courbe rouge). Les courbes J-V ont été enregistrées à 20°C avec une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ [101].

Afin de limiter la diffusion d'or durant le vieillissement sous température, plusieurs couches HTL ont été testé. La Figure 16 montre une comparaison entre les performances de cellules MAPI avec différents HTL et montre que la stabilité thermique à 85°C est nettement améliorée en remplaçant la couche de spiro-OMeTAD par la couche de CuSCN [102].

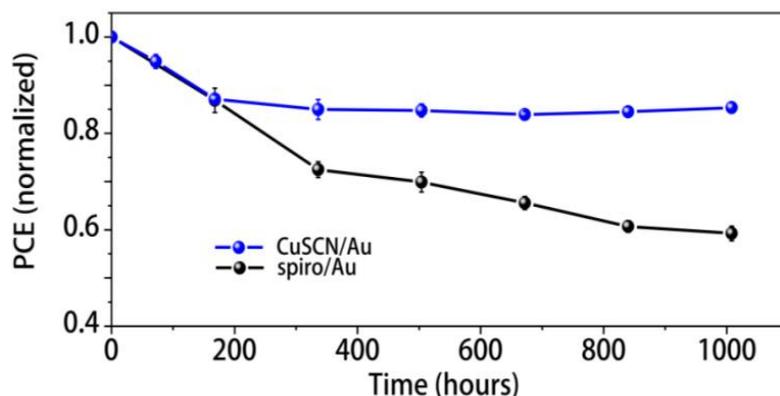


Figure 16. Test de stabilité des cellules à base de MAPI avec spiro-OMeTAD ou CuSCN comme HTL, vieilles à 85°C à l'air pendant 1000 heures à l'obscurité [102].

D'autre part, les couches de pérovskite multi cations sont thermiquement plus stables que la MAPI et moins affectées par les variations durant le processus de synthèse telles que la température ou les vapeurs de solvant. En effet, Jin et ses collègues ont montré que la pérovskite FAPI est plus stable thermiquement que la MAPI ou tout autre pérovskite [96] [103]. De plus, le remplacement du cation organique MA par le cation FA ayant un rayon ionique supérieur (FA: 2,53 Å) augmente le facteur de tolérance jusqu'à 0,99 ce qui pourrait potentiellement améliorer la stabilité thermique [104].

1.3.2 Dégradation des cellules à base de Pérovskite sous illumination

Depuis quelques années, de nombreuses recherches se sont focalisées sur la stabilité intrinsèque et extrinsèque sous illumination des dispositifs à base de Pérovskite. Parmi ces études, nous pouvons trouver différentes suggestions concernant les sources de dégradation [105] [106]. Dans le cas des dispositifs à architecture N-I-P, plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la diminution des PCE des cellules après leur exposition à l'illumination, tels que : les réactions à l'interface entre la couche N et la pérovskite [107][108], la migration des ions dans la pérovskite, la dégradation de la couche de transport de trous induite par la dégradation de la pérovskite, et la diffusion de l'électrode d'or [109]. Les voies de dégradation sous illumination peuvent être différentes si d'autres paramètres sont couplés à la lumière tels que la présence d'humidité et d'oxygène. Dans cette partie, nous allons identifier différentes voies de dégradation des cellules à base de Pérovskite (simple ou double cations) sous illumination en élucidant les couches et mécanismes responsables de ces dégradations.

1.3.2.1 Effet de la couche ETL

Pour une bonne stabilité à long terme, la stabilité des couches ETL doit être soigneusement prise en compte lors de la conception de la structure du dispositif. La couche ETL TiO_2 , la plus répandue, s'est avérée causer une dégradation rapide sous lumière et une perte importante des PCE des cellules. Cette dégradation découle du fait que les lacunes en oxygène dans le réseau de TiO_2 peuvent être activées sous éclairage et sous rayons UV [97], puis provoquer une désorption de l'oxygène qui passive la surface. Les propriétés électroniques se trouvent ainsi détériorées et l'interface détruite, ce qui entraîne une perte du PCE des cellules.

Des premières tentatives d'améliorer la stabilité des cellules à base de MAPI ont été mené par Ito et al, en utilisant une couche de Sb_2S_3 entre le TiO_2 et la MAPI [110]. La Figure 17 (a) montre l'évolution du PCE des cellules sans couche Sb_2S_3 qui montre la diminution du PCE d'une manière drastique jusqu'à même 0% en 12 heures sous 1 sun (courbe 2), tandis que les cellules incorporant le Sb_2S_3 ont démontré une stabilité bien améliorée montrant une diminution d'environ 30% du PCE pendant 700 min (courbe 1). Cette incorporation de couche de Sb_2S_3 , a empêché efficacement la conversion de I^- en I_2 lors de l'injection d'électrons dans la couche de TiO_2 (étape d'initiation du mécanisme de dégradation proposée illustrée à la Figure 17 (b) et (c)).

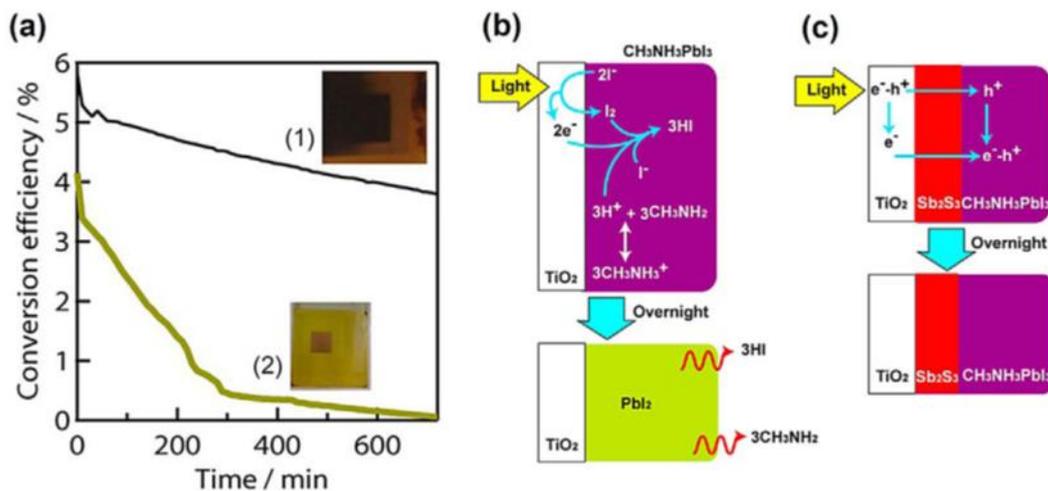


Figure 17. (a) Evolution du PCE des cellules solaires à base de MAPI sous 1 sun sans encapsulation à l'air pendant 12h: (1) $\text{FTO} / \text{TiO}_2 / \text{MAPbI}_3 / \text{CuSCN} / \text{Au}$ et (2) $\text{FTO} / \text{TiO}_2 / \text{Sb}_2\text{S}_3 / \text{MAPbI}_3 / \text{CuSCN} / \text{Au}$. Schéma de photodégradation des cellules solaires à base de MAPI (b) sans et (c) avec couche de Sb_2S_3 sur TiO_2 [110].

Cependant, il a été constaté que le remplacement du TiO_2 par le SnO_2 pourrait améliorer la stabilité des cellules sous illumination, et présenter une photo-stabilité bien supérieure à celle d'un dispositif à base de TiO_2 [58][111][112]. Wang et ses collaborateurs ont montré que pour des dispositifs FTO / SnO_2 / $\text{MAFAPb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ / Spiro-OMeTAD / Au, l'interface SnO_2 / pérovskite est très stable après 6 h d'exposition continue sous illumination sans filtres de rayons UV [113]. En revanche, dans le cas de l'utilisation d'ETL TiO_2 , les cellules présentent une dégradation beaucoup plus importante. La

Figure 18 (b) montre une diminution du spectre d'absorption des empilements TiO_2 / $\text{MAFAPb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$, contrairement au spectre d'absorption de l'empilement SnO_2 / $\text{MAFAPb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ illustré à la

Figure 18 (a). De même pour les performances électriques, les cellules à base de SnO_2 conservent 96,3% du PCE initial après exposition à une irradiation UV de 100 min à 50 mW/cm^2 alors que les cellules à base de TiO_2 perdent environ 30% de leur PCE.

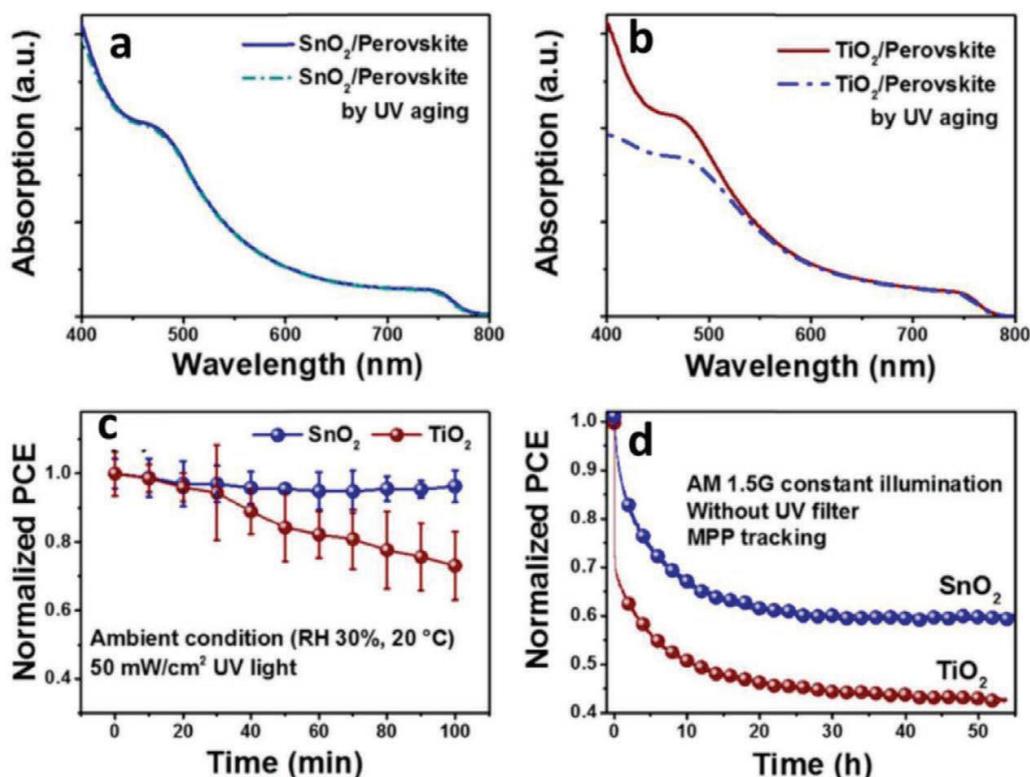


Figure 18. (a) et (b) Spectres d'absorption UV-visibles des couches pérovskite déposées sur SnO_2 et TiO_2 , respectivement, avant et après 6 h de vieillissement. (c) Evolution du PCE normalisé des cellules en fonction des 2 ETL utilisés, soumis à une irradiation UV de 100 min. (d) Suivi continu des PCE des cellules à base d'ETL SnO_2 et TiO_2 pendant 50 h sous azote et sous éclairage AM1,5 [113].

1.3.2.2 Effet de la couche active de Pérovskite

La composition de la couche active (Pérovskite simple ou multi cations) a un impact direct sur la stabilité des cellules sous éclairage. En effet, durant l'exposition à l'illumination, la température peut dépasser les 50°C, la MAPI change de structure cristallographique et passe alors de la structure tétragonale à la structure cubique, ce qui peut entraîner des détériorations des performances électriques des cellules [91][114].

Troshin et son équipe ont étudié l'effet de l'irradiation laser, en absence d'oxygène et d'humidité, sur les couches MAPI, en utilisant les techniques de caractérisations chimique et structurale (XPS et MEB). Dans cette étude, l'irradiation laser de 120 minutes représente des conditions de vieillissement accéléré. La Figure 20 (a) montre la diminution des spectres d'absorption des couches MAPI vieilles sous lumière blanche de puissance $P = 70 \text{ mA/cm}^2$ à une température stabilisée de $45 \pm 2^\circ\text{C}$ et en utilisant un filtre UV (jusqu'à 350nm), tandis que les couches minces MAPI maintenues à la même température mais dans l'obscurité ne présentent pratiquement aucune dégradation.

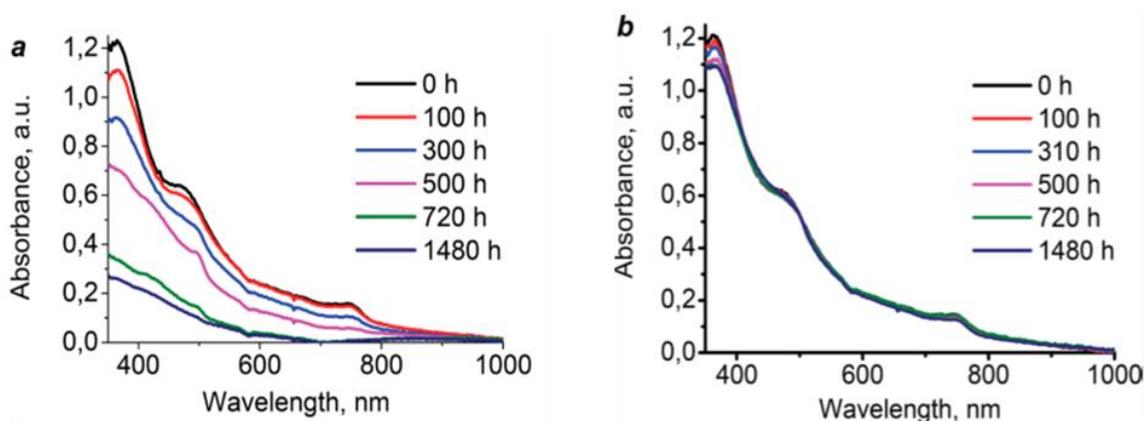


Figure 19. Evolution des spectres d'absorption (a) des films de MAPI exposés à l'irradiation et (b) des couches MAPI de référence conservés à la même température dans l'obscurité [115]

Cette dégradation photochimique des couches MAPI était accompagnée de changements majeurs de morphologie, illustrés à la Figure 20 qui montrent la morphologie standard à l'état initial (t_0) et après exposition à la lumière blanche pendant différents temps. Ce vieillissement entraîne l'apparition d'«îlots» ; Ces zones évoluent avec l'augmentation du temps d'illumination et recouvrent une grande partie de la surface après 500 heures avec une diminution de la taille des grains.

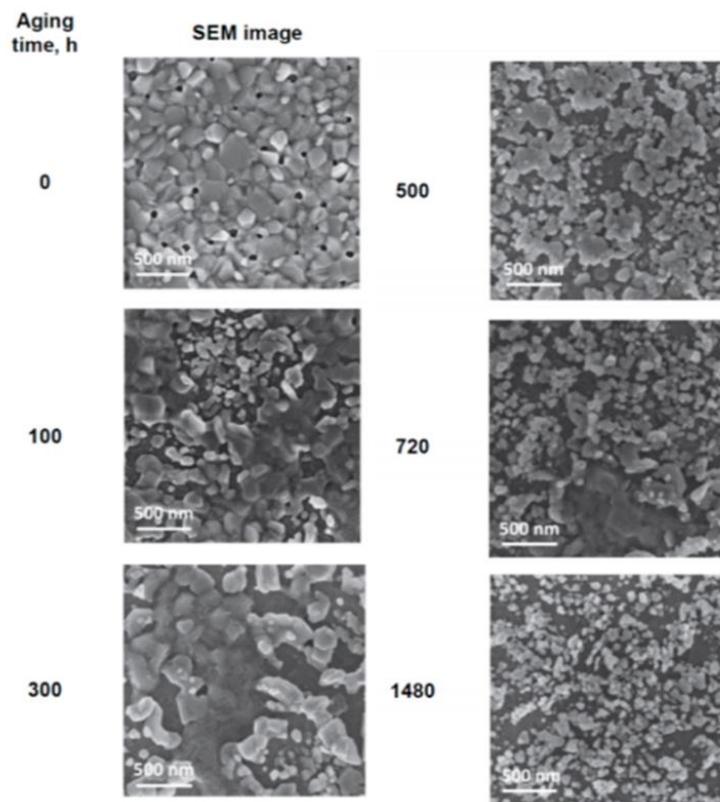


Figure 20. Evolution de la morphologie de la couche MAPI en fonction du temps de vieillissement photochimique caractérisée par MEB [115]

Des analyses élémentaires (EDX) et de surface (XPS) ont été effectuées sur ces couches vieilles. Les mesures EDX ont montré une diminution progressive du rapport atomique I / Pb de 3 à 2, représentée à la Figure 21 (a), révélant ainsi un changement dans la composition du matériau et la formation du PbI_2 .

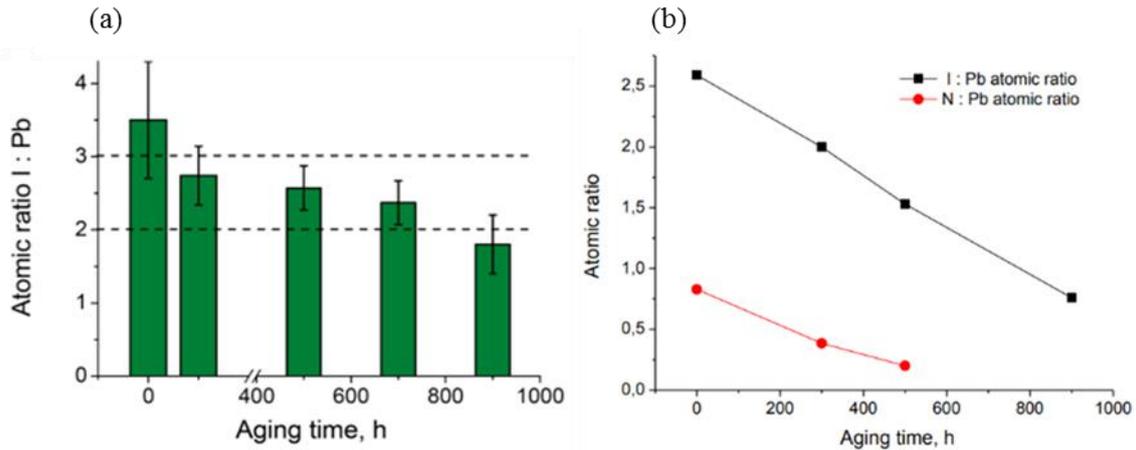
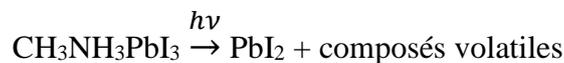


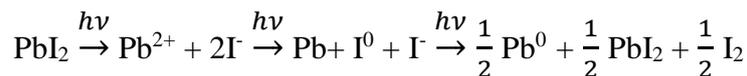
Figure 21. (a) Evolution de la composition chimique des films MAPI par EDX. Les lignes horizontales en pointillés indiquent les compositions chimiques attendues pour MAPI (ligne supérieure) et PbI_2 (ligne inférieure). (b) Evolution de la composition par XPS au cours du vieillissement photochimique.

Le calcul des rapports atomiques reporté à la Figure 21 (b), montre que le rapport atomique N / Pb diminue de 0,8 à environ 0,2 après 500 heures de vieillissement, tandis que le rapport I / Pb diminue jusqu'à environ 0,75 indiquant qu'une perte significative de cations organiques et d'iode dans la pérovskite a eu lieu après exposition à la lumière blanche. En compilant tous les résultats, le mécanisme de dégradation sous illumination suggère que la MAPI se décompose pour donner des composés volatiles (notamment le CH_3NH_3I) et le PbI_2 , comme pour la dégradation thermique, mais avec la décomposition du PbI_2 en tant que produit intermédiaire [116][117]. Ce dernier se décompose pour donner du Pb^0 , comme décrit dans le mécanisme de dégradation suivant :

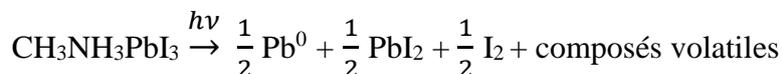
Etape 1 : Formation du PbI_2



Etape 2 : Photo-décomposition du PbI_2



Equation globale :



D'autres pérovskites ont également été étudiées dans le but de trouver des matériaux plus stables, notamment les systèmes ayant des halogènes mixtes tels que $\text{MAPbI}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ et $\text{MAPbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ et les complexes de bromures de plomb MAPbBr_3 et CsPbBr_3 . La dégradation photochimique a démontré que toutes les pérovskites hybrides mono cation subissaient une dégradation photochimique entraînant des modifications remarquables des propriétés optiques des couches ainsi que de leur morphologie, ce qui a été mis en évidence par la spectroscopie UV-vis et les images MEB. Compte tenu du comportement des systèmes $\text{MAPbI}_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ et $\text{MAPbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$, aucune différence significative en termes de stabilité par rapport aux échantillons de référence MAPI n'a été observée. Par contre, la pérovskite MAPbBr_3 était beaucoup moins stable que la MAPI [115]. Pour conclure, l'un des problèmes fondamentaux de la pérovskite MAPI est donc la volatilité relative de la MAI, qui se forme sous illumination ; ce processus est accéléré dans une atmosphère contenant de l'humidité [118]. De plus, sa dégradation est plus rapide en présence d'oxygène et de lumière (combinés) en raison d'une réaction chimique entre l'oxygène et le cation MA^+ .

Compte tenu de l'instabilité de la pérovskite simple cation à base de MA, la stabilité photochimique des pérovskites multi-cations a été sujet d'intérêt ; la pérovskite $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{(1-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ (nommé Cs_xM pour abréviation) a montré une très bonne stabilité sous illumination continue par rapport à la pérovskite mixte MA/FA. Saliba et ses collaborateurs ont présenté des cellules solaires à base de pérovskite sans MA avec une stabilité sous illumination de 1000 heures [117]. Ils ont trouvé aussi que l'ajout de Cs dans le mélange FA/MA peut améliorer la croissance cristalline et la morphologie de la pérovskite, ce qui facilite la collecte des charges et stabilise ainsi la haute efficacité des cellules [44][83]. Les graphes de la Figure 22 montrent l'évolution des PCE des cellules à base de pérovskites Cs0M et Cs5M sous illumination constante. L'efficacité des cellules à base de Cs5M diminue de 20 à 18% pendant les premières heures et reste stable pendant au moins 250 heures. Le dispositif à base de Cs0M , en revanche, présente un comportement beaucoup moins stable.

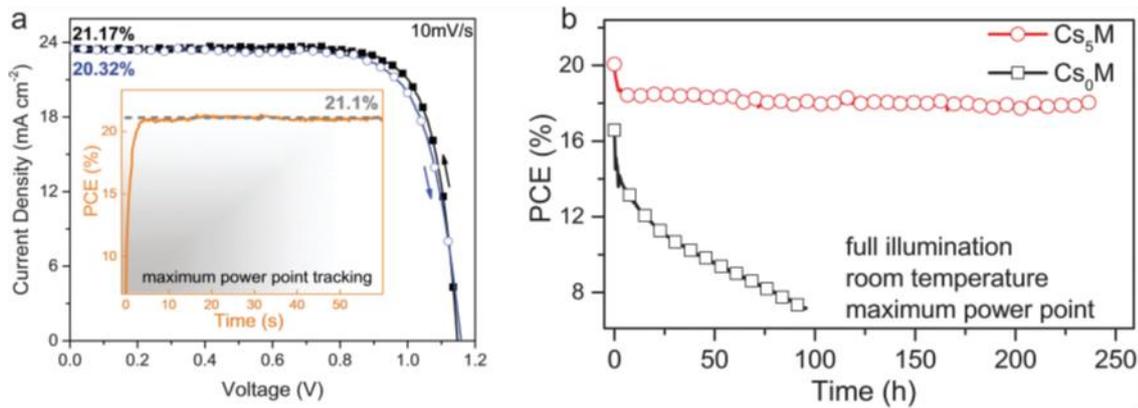


Figure 22. Caractéristiques J-V et de la stabilité (a) balayages courant-tension du meilleur dispositif Cs_5M affichant des PCE supérieures à 21%. (b) Vieillissement pendant 250 h de dispositifs Cs_5M (5% de Cs) et Cs_0M (sans Cs) en atmosphère inerte maintenue à température ambiante sous illumination continue [44].

En plus de l'insertion du Cs dans le mix MA/FA, Saliba et al, ont trouvé que l'ajout du Rubidium (Rb) peut également stabiliser la phase photoactive de la FA, bien que le composé pur $RbPbI_3$ ne soit pas approprié seul en tant que couche active dans les cellules solaires. L'utilisation de cations mixtes $RbCsMAFA$ (avec 5% de Rb) a permis d'obtenir une efficacité stabilisée à 21,6% avec une reproductibilité élevée avec conservation de 95% des performances initiales (Figure 23) lors des tests de vieillissement sous température et lumière dans lesquels les dispositifs étaient éclairés en permanence à une intensité solaire maximale pendant 500 h à 85°C dans une atmosphère d'azote [51].

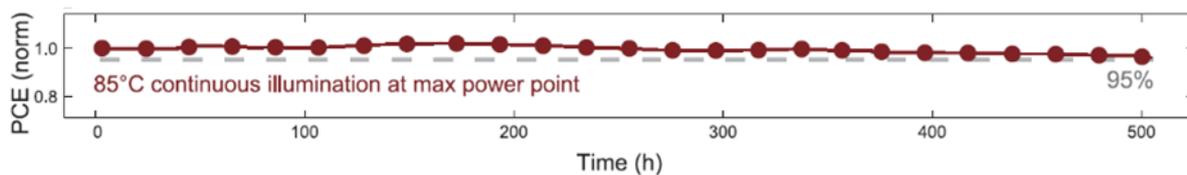


Figure 23. Test de stabilité d'une cellule solaire à base de pérovskite mixte $RbCsMAFA$. Le dispositif a été vieilli pendant 500 heures à 85°C sous illumination continue dans une atmosphère d'azote [51]

1.3.2.3 Effet de la couche P et de l'électrode métallique

Comme nous venons de voir, plusieurs études ont attribué la dégradation sous illumination des cellules solaires à base de pérovskite à l'instabilité de l'ETL et de l'interface ETL / MAPI, ou encore à la décomposition de la couche active MAPI [119] [120]. Dans cette partie, nous montrons que les causes de dégradation des cellules sous illumination peuvent également

provenir des couches HTL et de l'électrode métallique supérieure. Wei et ses collaborateurs ont réalisé une étude afin de mettre en évidence le phénomène de dégradation des couches HTL et de la diffusion de l'électrode métallique sous l'effet de l'illumination [120]. Pour cette étude, les cellules d'architecture planaire N-I-P, avec un empilement TiO_2 / MAPI / spiro-MeOTAD / Au, ont été vieilles pendant 90 minutes sous illumination (1 sun) ont montré une diminution de leurs PCE. Pour mettre en évidence les dégradations au niveau d'interface HTL / Au, l'électrode d'or a été retiré et remplacé par une nouvelle électrode d'or fraîche, ce qui a permis l'amélioration des performances électriques des cellule (Figure 24).

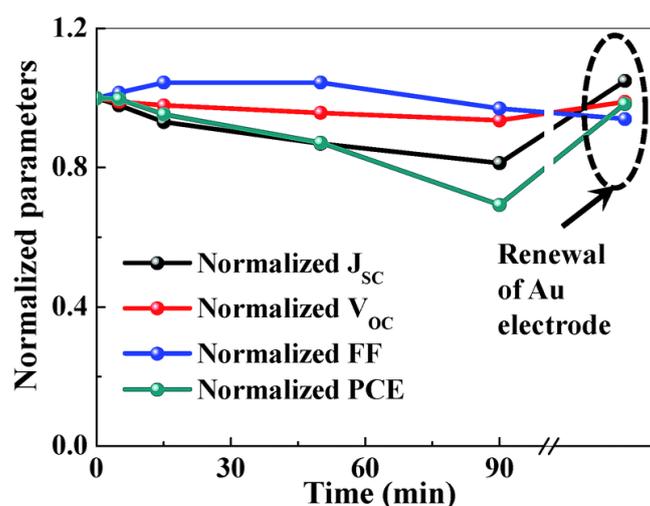


Figure 24. Performances photovoltaïques des cellules vieilles en fonction du temps d'irradiation à l'air ambiant (50% d'humidité à température ambiante). Le dernier point représente les performances électriques après remplacement de l'électrode d'or par une fraîche [120]

Les spectres d'absorption des couches MAPI vieilles pour le même temps (90 min) que les cellules complètes ainsi que les mesures DRX sont illustrés à la Figure 25 (a) et (b). Ces analyses montrent que, pour cette durée, les spectres DRX des couches MAPI fraîches (sans irradiation) et des couches irradiées ne montrent aucun changement ou dégradation, d'où l'absence de pic de PbI_2 , situé à $12,6^\circ$. De même, les spectres d'absorption montrent une légère diminution d'intensité pour ces mêmes couches, d'environ 20%, ce qui confirme que les baisses de performances observées pour les cellules complètes ne provient pas de la dégradation de la couche active.

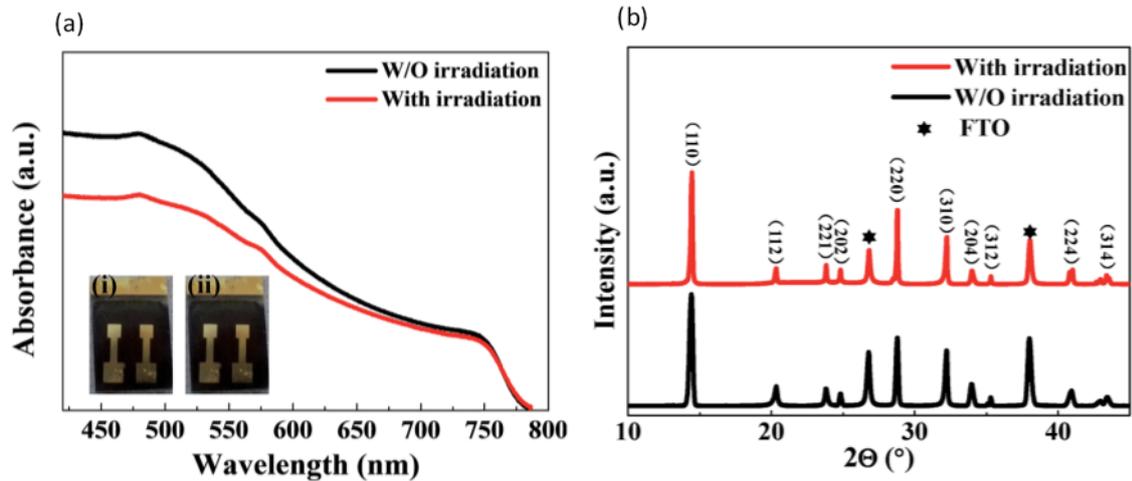


Figure 25. (a) Spectres d'absorption UV-Vis des couches MAPI avant et après irradiation. (b) Spectres DRX des cellules après retrait de l'électrode d'or [120].

Dans cette même étude et pour regarder l'effet de l'irradiation sur les propriétés chimiques de l'interface HTL / Or (Au), l'XPS a été utilisée pour caractériser les niveaux d'énergie de surface de cette interface. Les résultats indiquent un contact chimique entre l'or / HTL et une liaison Au – O, qui est rompue lors de l'irradiation. La liaison chimique entre le HTL et l'or est détériorée par une irradiation continue, ce qui entraîne une extraction insuffisante des trous à cette interface. En conséquence, la résistance en série et les recombinaisons augmentent, ce qui entraîne la dégradation des performances photovoltaïques.

Deux autres études effectuées à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), soulignent aussi le rôle critique de l'interface HTL / électrode métallique montrant aussi la diffusion de l'électrode d'or après vieillissement et suggère des solutions pour limiter cette diffusion. Tress et son équipe montrent en se basant sur des mesures ToF-SIMS, que l'électrode supérieure pouvait diffuser à travers le spiro-MeOTAD (HTL) et dans la pérovskite MAPI avant qu'il ne soit arrêté à l'interface TiO₂ / pérovskite. Il apparaît que le spiro-MeOTAD est une très mauvaise barrière à la migration de l'or. Lorsque la température de vieillissement augmente jusqu'à 70°C sous illumination (1 sun), l'or semble passer facilement à travers le HTL et s'accumuler dans la couche de pérovskite, ce qui dégrade de manière critique les performances des cellules [101].

Plusieurs stratégies ont été explorées pour résoudre le problème de la dégradation induite par la migration des métaux. Tout d'abord, la HTL a été modifiée en mélangeant le spiro-MeOTAD avec des nanoparticules d'Al₂O₃. Des couches minces de Cr (10 nm) ont été déposées en tant

que barrières de diffusion entre le spiro-MeOTAD et l'électrode d'or. Les résultats présentés à la Figure 26 montrent l'amélioration notable entraînée par la modification de la couche HTL limitant ainsi la diffusion.

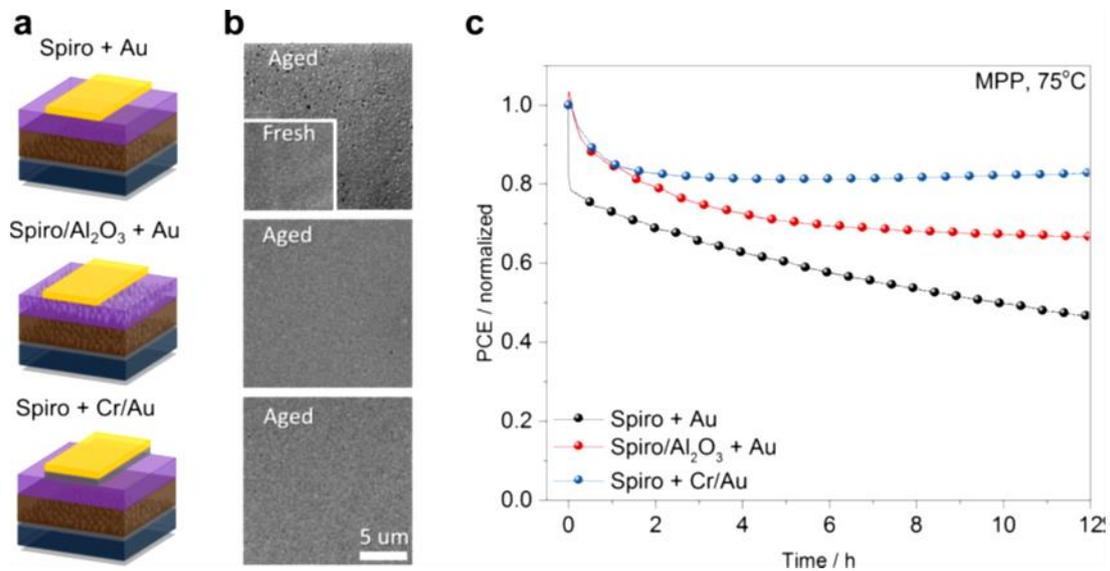


Figure 26. (a) Schéma de trois dispositifs avec différentes configurations HTL / électrodes. (b) Images MEB des électrodes d'or fraîches et dégradées des dispositifs. (c) Evolution des PCE normalisés des dispositifs avec les 3 configurations. Le vieillissement a été effectué sous une illumination continue à 75°C sous azote [101].

1.3.3 Systèmes les plus stables

1.3.3.1 Cellules solaires à base de MAPI

Après avoir atteint un rendement supérieur à 20%, les recherches sur les cellules solaires à base de pérovskite sont passées d'une course à l'efficacité à une course à la stabilité. Cependant, le terme « stabilité » est utilisé de manière très large et évalué de manières différentes, ce qui rend les résultats difficilement comparables entre les laboratoires de recherche. La Figure 27 montre les principaux résultats de stabilité des cellules à base de MAPI jusqu'à 2016. Le meilleur compromis performance / stabilité était donné par l'une des équipes de Grätzel [3] qui a rapporté les cellules les plus efficaces (15%) ayant démontré une stabilité (> 90% du PCE initial) sous illumination en atmosphère inerte et à température ambiante pendant 1000 h. Ils ont utilisé des couches inorganiques hautement dopées pour une extraction rapide des porteurs de charge et une protection de la couche active.

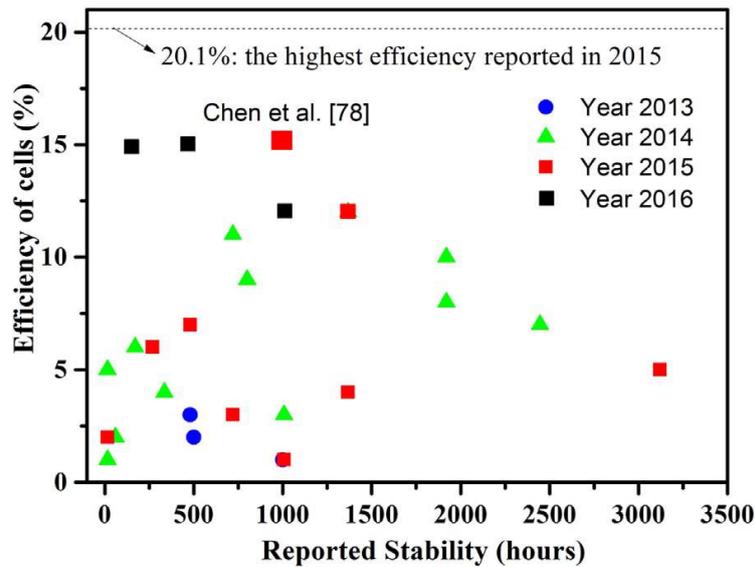


Figure 27. Meilleurs résultats de performance et de stabilité des cellules solaires à base de pérovskite MAPI reportés dans la littérature de 2013 à 2016 [121].

Chen et al, ont trouvé qu'en modifiant les paramètres de procédé de dépôt, par la technique de « hot casting », l'épaisseur de la MAPI peut être modifiée, entre 300 et 850 nm. Cette méthode consiste à faire chauffer le substrat (verre/ITO/Couche N) ainsi que la solution de précurseurs pérovskite juste avant de son dépôt. La température optimale de chauffage (70°C) a permis d'atteindre un PCE de 19,54 % pour une architecture planaire de type P-I-N et de structure ITO / NiO_x / MAPbI₃ / PCBM / BCP / Ag [122]. Les dispositifs, préparés avec cette méthode, exposés à l'air pendant 30 jours ont montré une très bonne stabilité en présence de 50% d'humidité relative, comparés aux dispositifs réalisés avec la technique de dépôt classique (sans hot casting) qui montrent une diminution des PCE après exposition à l'air (HR=50%) et une formation importante de PbI₂ pour ces mêmes conditions. En effet, le chauffage du substrat et de la solution précurseurs permet d'avoir des grains de MAPI plus grand ainsi qu'une épaisseur plus élevée ce qui retarderait la décomposition de la pérovskite et contribuerait à améliorer sa stabilité [123].

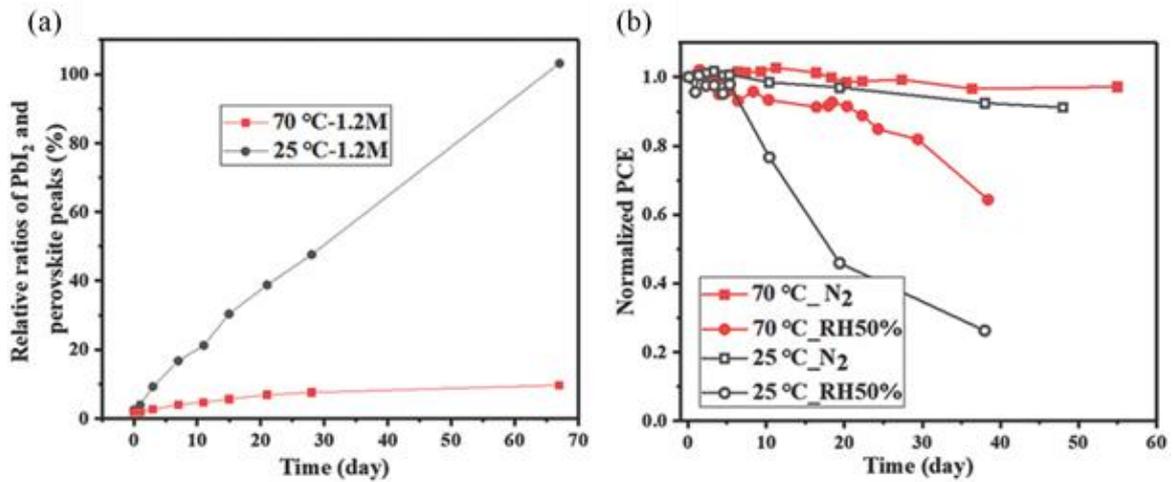


Figure 28. (a) Evolution de l'intensité relative des pics de PbI₂ (12,68 °) et de pérovskite (14,14°). (b) Evolution de la stabilité des cellules à base de MAPI non scellées stockées en boîte à gants (N₂) ou à l'air avec une humidité relative de 50% [122]

Une autre voie d'amélioration de la stabilité des cellules à base de MAPI a été l'ajout des liquides ioniques dans la solution précurseurs [124]. Wu et al, ont étudié l'ajout d'un liquide ionique de faible masse moléculaire, l'acétate de méthylammonium (MAAc), et un additif moléculaire, le thio-semicarbazide (TSC) à la place des additifs de masse moléculaire élevée [125]. Leurs résultats ont montré que l'ajout du MAAc (rapport molaire de 10 à 15%) engendrait de petits cristaux, de l'ordre de 300 nm, tandis que l'ajout du TSC (rapport molaire de 3 à 5%) ainsi que du MAAc avait favorisé une croissance plus importante des cristaux (Figure 29 (a) et (b)). En raison de ces améliorations de la qualité du film, le PCE de ces cellules à grande surface (> 1 cm²) ayant une architecture planaire P-I-N (NiO comme HTL et PCBM et oxyde de titane dopé comme ETL) affichait un PCE de 19,19% et une bonne stabilité thermique et sous illumination jusqu'à 1000 heures (Figure 29 (c)).

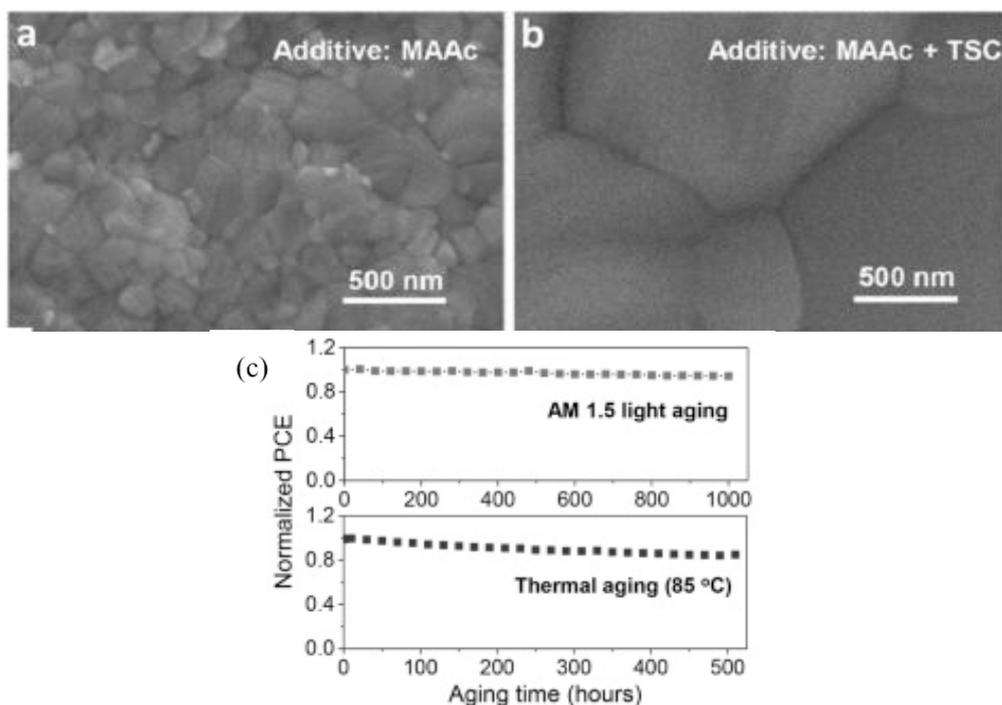


Figure 29. Images MEB des films MAPI fabriqués avec des additifs de MAAC (a), MAAC + TSC (b) dans une solution de précurseurs. (c) performances des dispositifs vieilliss sous illumination continu AM 1,5 (température 25°C et humidité relative <25%) ou dans un four à une température de 85°C (HR <25%) [124]

1.3.3.2 Cellules à base de Pérovskites mixtes

Malgré le grand progrès en termes d'efficacité et de stabilité des cellules à base de MAPI, les problèmes liés à la dégradation du MA à long terme reste un obstacle pour cette pérovskite. Pour cette raison, les cellules à base de pérovskite multi cations ont suscité l'intérêt des chercheurs surtout après avoir montré un grand potentiel au niveau des performances et stabilités. Le groupe de Snaith a étudié le dopage de la couche HTL et ETL sur la stabilité des dispositifs d'architecture planaire N-I-P de structure verre / FTO / SnO₂ / FA_{0.83}CS_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃/ Spiro-OMeTAD / Au. Avant dépôt de la couche Pérovskite, le dihydro-1H-benzo-imidazol-2-yl (N-DPBI) et le fullerène C60 sont dissout dans du dichlorobenzène et déposé sur le substrat verre /FTO/SnO₂. Pour activer le dopage, les films sont recuits thermiquement pendant 12 h à 80°C pour initier la réaction entre le C60 et le dopant N-DPBI. La couche HTL de Spiro-OMeTAD est dopé avec du tert-butylpyridine (t-BP) et du lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI) [126].

Ces dispositifs ayant des couches ETL et HTL dopés ont montré une stabilité supérieure à 600 h sous éclairment continu à l'air (Irradiance = 760 W.m⁻²) sans encapsulation et sans filtre UV,

et une stabilité de plus de 3420 h pour les dispositifs encapsulés (Figure 30). Les dopants stables à l'air améliorent la conductivité de la couche N ainsi que l'interface couche N / Pérovskite. Les 3423 h sous 760 W.m^{-2} d'éclairement continu est équivalent à un rayonnement solaire absorbé par la cellule solaire après 17 343 h, ou une exposition de 2 ans à l'illumination en conditions réelles dans un lieu géographique où l'irradiance solaire est de 150 W.m^{-2} .

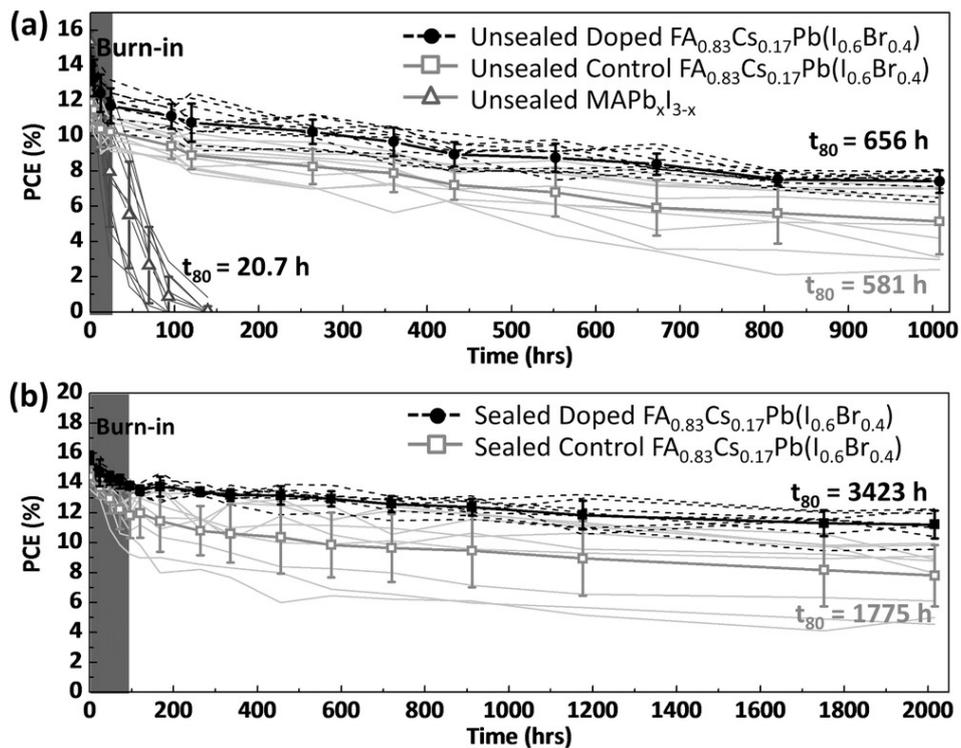


Figure 30. Comparaison de la stabilité des dispositifs de pérovskite $\text{MAPb}_x\text{I}_{3-x}$ (référence) et $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})$ avec des couches de transport d'électrons C60 (contrôlé) et avec 1% de N-DPBI. La configuration du dispositif est FTO / SnO_2 / C60 avec 1% N-DPBI / pérovskite / spiro-OMeTAD (dopée au Li-TFSI et au tBP) / Au. Les dispositifs ont été vieillis (a) sous illumination AM 1,5 à 76 mW, à l'air, sans filtre UV et (b) sous illumination AM 1,5 à 76 mW sous atmosphère inerte [126]

Saliba et al, ont montré l'effet d'addition du Rb dans la solution de précurseur pérovskite FACs. Les dispositifs à base de pérovskite $\text{Rb}_5\text{Cs}_{10}\text{FAPbI}_3$ ont montré un PCE supérieur à 20% et une stabilisation de plus de 92 % du PCE initial après exposition à une température de 85°C et humidité relative de 85% pendant 1000 heures [51].

Récemment, une étude récente a montré que l'ajout du chlore sous forme de FACl avec la solution de précurseurs améliore la couverture de la couche Pérovskite $(\text{FAPbI}_3)_{0.87}(\text{MAPbBr}_3)_{0.13}$ et augmente la taille des grains jusqu'à $1 \mu\text{m}$ [127]. Un traitement de surface en utilisant

l'adamantane à base de Cl (ADAHC) a été testé pour la passivation de surface de la pérovskite et l'amélioration de l'interface Pérovskite / HTL. Les dispositifs traités au Cl montrent un PCE de 21,2%, une Voc de 1152 mV et une hystérésis négligeable. Leur perte de PCE après 700 h sous illumination continue est de 12 % seulement, comparé à une perte de 34 % pour les dispositifs non traités avec du Cl (Figure 31).

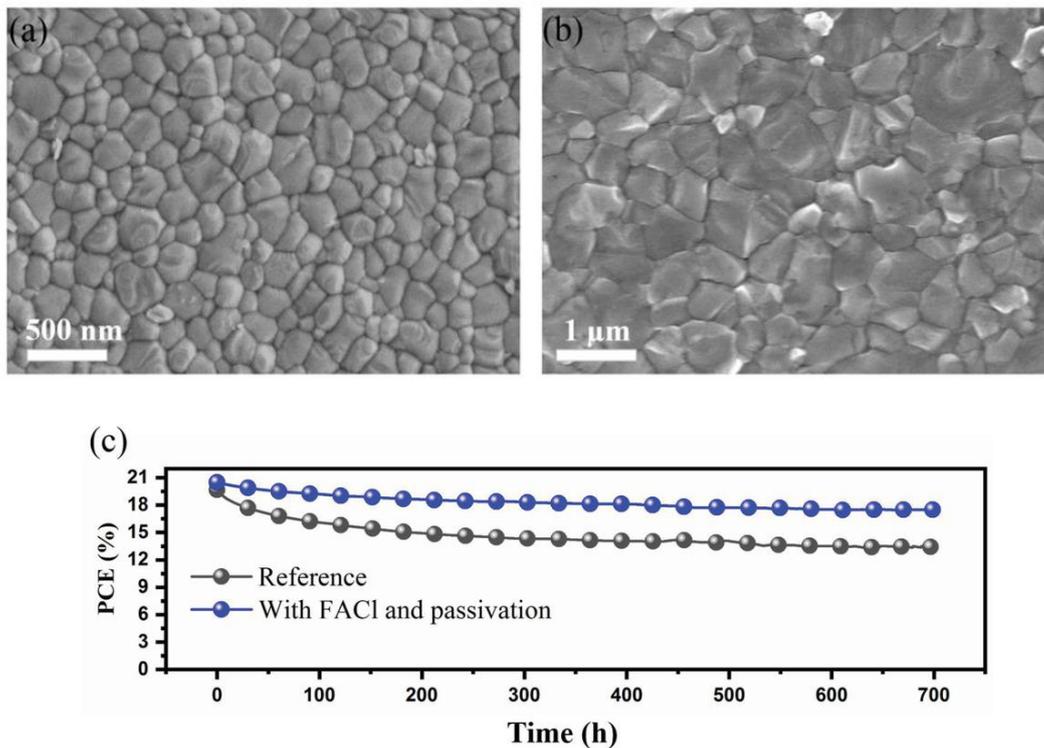


Figure 31. Image MEB des couches de pérovskite (a) de référence et (b) avec l'additif FACL. (c) Evolution des PCE des cellules (de référence et avec l'additive FACL) vieilles sous illumination continue à température ambiante pendant 700 h à point de puissance maximale [127].

Conclusion Chapitre 1

Dans cette partie, nous avons présenté tout d'abord les différentes filières du photovoltaïques en mettant l'accent sur le grand engouement qu'ont connu les cellules solaires à base de pérovskites. La structure cristalline des pérovskites, de manière générale, a été présentée en expliquant la structure des pérovskites simple cation, en détaillant la structure MAPI et ses transitions de phases, puis multi cations. Ensuite, nous avons présenté les différentes architectures possibles des cellules solaires à base de Pérovskite. De même, nous avons présenté les techniques de dépôt les plus répandues et le rôle du chlore dans les précurseurs de la solution pérovskite et son impact sur la MAPI.

La deuxième partie a été centrée sur la stabilité des cellules solaires à base de pérovskite : stabilité sous humidité, sous température et illumination. Pour chaque paramètre de dégradation, les différents mécanismes de dégradation identifiés dans la littérature sont présentés. La dégradation de la MAPI en présence d'humidité a montré la formation d'un composé hydraté et du PbI_2 . La dégradation sous température et sous illumination en atmosphère inerte, engendre la formation des composés volatiles et du PbI_2 avec formation du Pb métallique comme l'un des produits finaux dans le cas de la dégradation sous illumination. L'introduction du mix cations organique et halogénures montre la stabilisation de la structure pérovskite de manière très efficace surtout sous température, vu que le mélange multi cations organiques possède une température de transition de phase supérieure à celle de la MAPI.

Finalement, les principaux travaux pour l'amélioration de la stabilité des pérovskites MAPI et multi cations, sous température et illumination, sont présentées, notamment en modifiant les couches ETL et HTL par dopage ou en introduisant des additifs dans la solution précurseurs pérovskite. A l'heure actuelle, les cellules solaires à base de pérovskite multi cations ont démontré avoir un rendement supérieur à 20% pendant plus de 1000 heures de vieillissement sous illumination.

Chapitre II. Matériel et Méthodes

Ce chapitre expérimental présente la méthode de fabrication des dispositifs photovoltaïques ainsi que les principales méthodes de caractérisations utilisées dans ce travail de thèse. Tout d'abord, une présentation détaillée des matériaux utilisés pour la fabrication des cellules solaires a été établie, ainsi que la préparation des différentes solutions, les techniques de préparation des substrats et les dépôts des différentes couches de l'empilement et les conditions de vieillissements. Ensuite, les méthodes de caractérisations électriques des cellules complètes sont expliquées. Les différentes caractérisations des couches minces de Pérovskite sont présentées, de même que le principe et les caractéristiques des instruments de caractérisation utilisés dans ces travaux. Ce chapitre expose l'intérêt de coupler plusieurs techniques de caractérisation pour l'analyse d'un même échantillon, surtout s'il s'agit de l'étude d'un système complexe comme les Pérovskites.

2.1 Dispositif photovoltaïque à base de Pérovskite

2.1.1 Architecture N-I-P

Les dispositifs photovoltaïques étudiés dans ce travail ont été réalisés avec l'architecture N-I-P, dite directe. La structure des cellules est la suivante : Verre / Oxyde d'indium et d'étain (ITO) / Couche de transport d'électrons (couche N) / Couche active (la Pérovskite) / Couche de transport de trous (couche P) / Electrode métallique. L'architecture de la cellule est représentée à la Figure 32, ainsi qu'une photo des cellules de tests sur substrats de taille 17 x 25 mm.

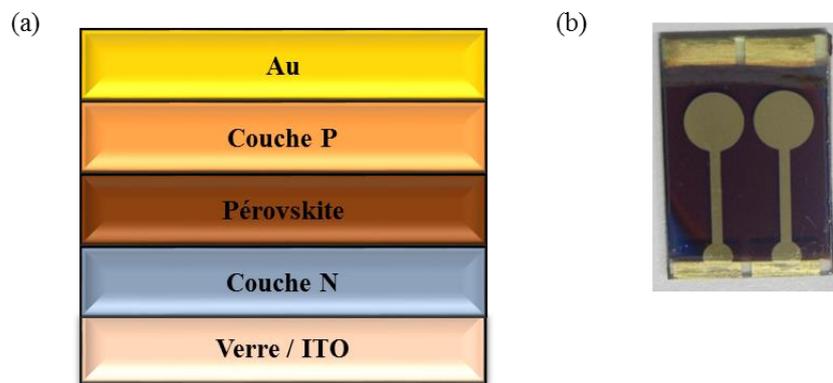


Figure 32. (a) L'architecture des cellules avec un empilement N-I-P. (b) Une photo d'un substrat avec deux cellules préparées au laboratoire

2.1.2 Réalisation des cellules : Matériaux et procédé de préparation

Les matériaux utilisés pour la fabrication des couches minces, les préparations de solution et les méthodes de dépôt des différentes couches seront présentés dans cette partie.

2.1.2.1 Substrat Verre/ITO

Les substrats de verre utilisés pour la fabrication des cellules solaires sont fournis par la société Visiontek (Royaume-Uni). Ces substrats de 25 mm x 17 mm sont recouverts entièrement d'ITO et affichent des résistances carrées de $7 \Omega/\text{sq}$. Leur épaisseur totale est de $1100 \mu\text{m}$ dont 250 nm d'ITO. Afin de retirer l'oxyde transparent conducteur, les substrats subissent une gravure au laser pour retirer l'ITO sur environ un tiers de la surface du substrat. Ensuite, ces substrats subissent des lavages successifs dans un bain à ultrasons dans l'ordre suivant : 2 x 5 min dans de l'acétone, 2 x 5 min dans de l'isopropanol et enfin 3 x 5 min dans de l'eau déionisée. Après

les lavages, les substrats sont séchés d'abord sous air comprimé puis séchés à l'étuve à 100°C et à humidité ambiante pendant 30 minutes minimum.

La reprise des contacts est assurée par l'évaporation sous vide de deux métaux ; le chrome (10 nm) et l'or (40 nm) à l'aide d'un bâti Riber sous un vide inférieur à 10^{-5} mbar. Le format de ces contacts est délimité à l'aide d'un masque, comme le montre la Figure 33. Enfin, un traitement UV-ozone de 30 min est appliqué aux substrats afin d'améliorer la mouillabilité de la première couche déposée sur Verre/ITO.

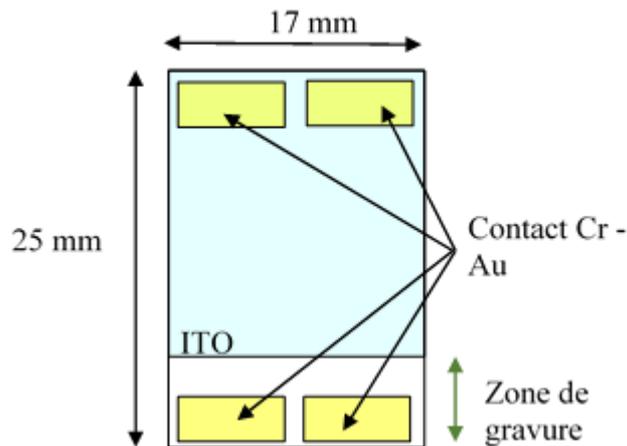


Figure 33. Schéma représentant un substrat verre / ITO gravé au laser et après déposition des contacts chrome-or par évaporation

2.1.2.2 Couche N

Dans ce travail, différentes couches N ont été étudiées et sont regroupées dans le Tableau 2. Toutes les couches N sont obtenues par dépôt de solution filtrée de nanoparticules stockée en boîte à gants en atmosphère inerte, par spin-coating en boîte à gants à l'aide d'un spin-coater SCS P6700 (Putten, Pays-Bas). Tous les dépôts par spin-coating ont été réalisés avec ce même spin-coater. Pour les différentes couches N utilisées, les conditions de filtration, de dépôt et de recuit sont regroupées dans le tableau ci-dessous. Une description plus détaillée des couches N est faite en début du chapitre 6, cependant il faut noter que les caractéristiques données de ces différentes couches, sont celles sur lesquelles on peut communiquer pour des raisons de confidentialité. L'épaisseur des couches N est comprise entre 40 et 60 nm.

Couche N	Solvant	Filtre	Conditions de dépôt Vitesse (rpm) /Accélération/ Temps (sec)	Séchage / Recuit	Traitement de surface
AZO	Isopropanol	PTFE 0,45 µm	1000/4/60 2000/4/30	1 min / 80°C	30 min UV- ozone
SnO ₂ (1)	Butanol	PP-GMF 0,45µm	1200/1/1 2400/1/1 4000/1/40	1 min / 80°C + 20 min / 220°C (à l'air)	/
SnO ₂ (1)	Butanol	PP-GMF 0,45µm	1200/1/1 2400/1/1 4000/1/40	1 min / 80°C	30 min UV- ozone
SnO ₂ (2)	Eau	GMF w/ GMF 0,45µm	1200/1/1 2400/1/1 4000/1/40	1 min / 80°C	Non
SnO ₂ (2)	Eau	GMF w/ GMF 0,45µm	1200/1/1 2400/1/1 4000/1/40	1 min / 80°C	30 min UV- ozone

Tableau 2. Les différentes couches N utilisées pour l'élaboration des cellules

2.1.2.3 Couche active de pérovskite : MAPI

2.1.2.3.1 Formulation

Dans la plus grande partie du travail, la couche active utilisée pour la fabrication des cellules et les différentes caractérisations a été la pérovskite simple cation CH₃NH₃PbI₃, dite MAPI. Pour cette couche active, la solution de pérovskite a été préparée en boîte à gants à partir de 2 précurseurs : le chlorure de Plomb (PbCl₂ : 99,99% Sigma Aldrich) et le méthylammonium iodide (MAI) de Lumtec (Luminescence Technology Corp) et la MAI Dyesol de Greatcell Solar. Pour la préparation de solution, la MAI est préalablement dissoute dans du N, N-Diméthylformamide anhydre (DMF 99,8 % Sigma Aldrich) en faisant dissoudre 3,8 g de MAI dans 5 ml de DMF. La poudre est facilement soluble et forme une solution complètement limpide après agitation d'environ 1 heure. Ensuite, la MAI en solution soluble est ajoutée au PbCl₂ en poudre dans un ratio de 3:1 (MAI:PbCl₂), pour une concentration totale en Pb de 0,9M. Un volume de DMF est ensuite ajouté à la solution.

2.1.2.3.2 Dépôt et recuit

La solution de précurseurs MAPI préalablement préparée est laissée sous agitation 3 heures à température ambiante en boîte à gants. La solution obtenue est turbide, d'où la nécessité de filtration. Elle est donc filtrée à l'aide d'un filtre PTFE (taille de pores $0,45\mu\text{m}$) comme indiqué dans la Figure 34 avant d'être déposée par spin-coating en boîte à gants sur la couche N préalablement traitée (AZO ou SnO_2), à une vitesse de 1200 rpm durant 1 seconde, puis à une vitesse de 2400 rpm pendant 1 seconde, puis à une vitesse de 4000 rpm pendant 40 secondes (1200/1/1, 2400/1/1, 4000/1/40).

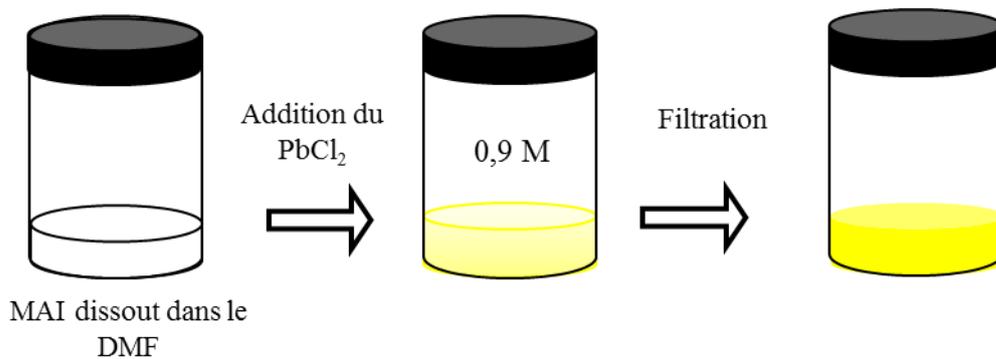


Figure 34. Etape de préparation de la solution des précurseurs MAPI avant dépôt

Juste après spin coating, les couches minces de MAPI sont de couleur jaune pâle. Elles sont ensuite recuites sur une plaque chauffante en boîte à gants à 100°C pendant 1 minute pour les couches MAPI déposées sur AZO, et pendant 35 minutes pour celles déposées sur SnO_2 . Elles deviennent marron foncé, comme représenté à la Figure 35. L'épaisseur typique de la couche de MAPI est d'environ 300 nm.

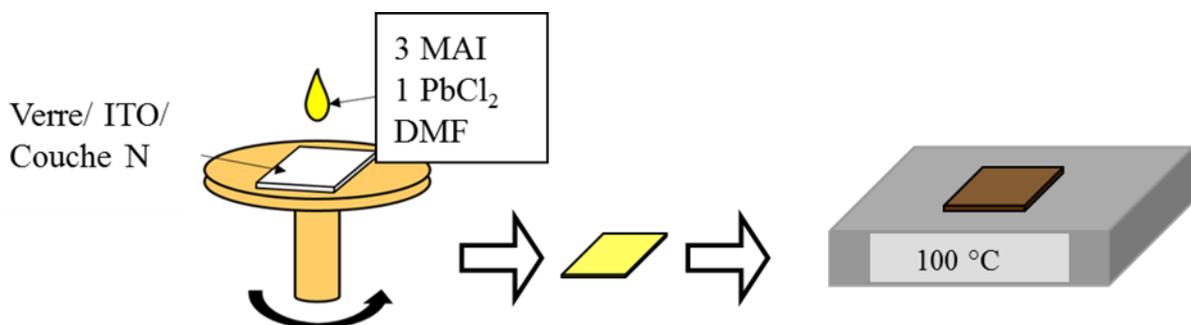


Figure 35. Procédé de dépôt de la solution par spin coating sur couche N

2.1.2.1 Couche active de Pérovskite : doubles cations

2.1.2.1.1 Formulation

Pour la deuxième partie du travail, la couche active MAPI a été remplacée par la Pérovskite $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$, dite doubles cations. Pour réaliser la solution de doubles cations, les solutions de FAPbI_3 , PbBr_2 et CsI sont préparées en boite en gants la veille du dépôt. Pour la préparation de la solution FAPbI_3 , l'iodure de plomb (PbI_2 99.99% TCI) et le formamidinium iodide (FAI Greatcell Solar) sont mélangés dans du DMF et du diméthylsulfoxyde (DMSO 99% Sigma Aldrich). La solution de PbBr_2 est préparée en ajoutant du bromure de plomb (PbBr_2 99.99% Sigma Aldrich) dans un mélange de DMF et DMSO. Ces 2 solutions sont laissées sous agitation pendant la nuit en boite à gants à 40°C. Finalement, la solution d'iodure de Césium (CsI) est préparée en solubilisant du CsI (99.99% Sigma Aldrich) avec du DMSO. Après 24 heures, la solution de doubles cations FACsPbIBr est préparée en mélangeant les 3 solutions précédentes (FAPbI_3 , PbBr_2 et CsI) à température ambiante en boite à gants.

2.1.2.1.2 Dépôt et recuit

La solution de précurseurs double cations est filtrée à l'aide d'un filtre PTFE (taille de pores 0,45 μm) puis déposée par spin-coating sur la couche SnO_2 après filtration, à une vitesse 1000 rpm pendant 10 secondes puis à une vitesse de 6000 rpm pendant 20 secondes (1000/1/1, 6000/1/20). À 5 secondes de la fin du programme de spin-coating, 150 μL de Chlorobenzène (CB) est déposé comme anti-solvant via une micropipette électronique. Les couches minces sont recuites sur la plaque chauffante en boite à gants pendant 1 heure pour obtenir une couche brillante de couleur marron d'épaisseur 300 nm. Les différentes étapes de dépôt sont représentées sur la Figure 36.

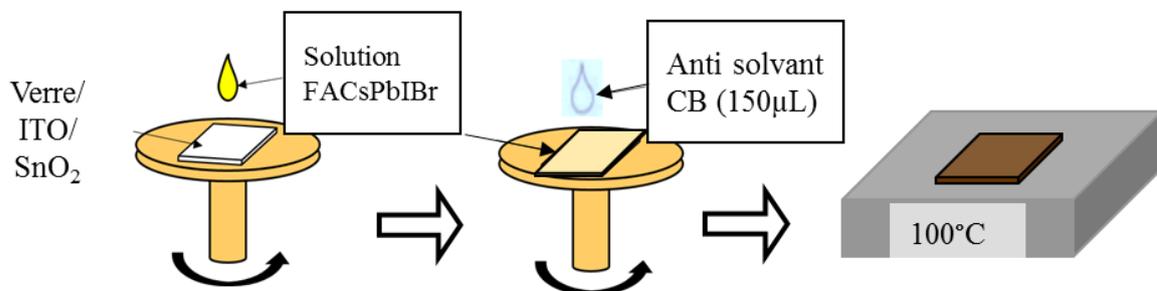


Figure 36. Procédé de dépôt de la solution double cations par spin coating sur couche SnO_2

2.1.2.2 Couche P

Les couches P utilisées dans le procédé de fabrication des dispositifs sont le poly 3 hexylthiophène (P3HT) et le poly triaryl amine (PTAA). Pour les cellules MAPI à base d'AZO, la couche P associée est le P3HT, tandis que pour les cellules à base de SnO₂, nous avons utilisé le PTAA (Merck) pour les cellules à base de MAPI, et le PTAA (EM- Index) pour les cellules à base de pérovskite double cations. La solution de P3HT est préparée en dissolvant le P3HT dans du Chlorobenzène anhydre (CB Sigma Aldrich) en boîte à gants à une concentration massique de 15 g/L. La solution est ensuite laissée sous agitation à 65°C en atmosphère inerte pendant 1 heure. La solution de PTAA (Merck ou EM-index) est préparée en dissolvant le PTAA dans le CB en boîte à gants à une concentration massique de 15 g/L. La solution est ensuite laissée sous agitation à température ambiante en atmosphère inerte jusqu'à dissolution. La couche P est déposée, à l'aide d'une pipette pasteur en verre, par spin-coating en boîte à gants à 1500 rpm pendant 40 secondes puis à 2000 rpm pendant 30 secondes (1500/4/30, 2000/4/40). Aucun chauffage ni recuit n'est nécessaire après dépôt. Le nettoyage du contact côté ITO s'effectue à l'o-DCB avec une coton tige.

2.1.2.3 Electrode supérieure

L'électrode métallique supérieure d'or d'épaisseur 100 nm est déposée par évaporation sous vide dans le bâti Riber. Les cellules sont d'abord placées sur un masque solide et puis placées dans le bâti Riber. L'évaporation se fait après avoir atteint une pression inférieure à 1×10^{-5} mbar à une vitesse de 0,2 nm/s. La surface active des cellules est 0,28 cm².

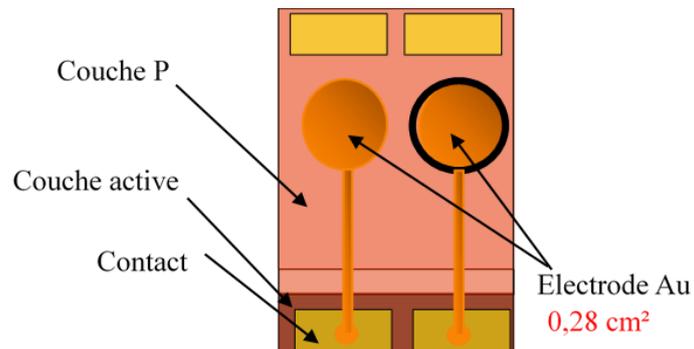


Figure 37. Schéma des électrodes d'or déposées à l'aide d'un masque.

Les différentes étapes de fabrication des dispositifs sont récapitulées dans le schéma de la Figure 38 ci-dessous.

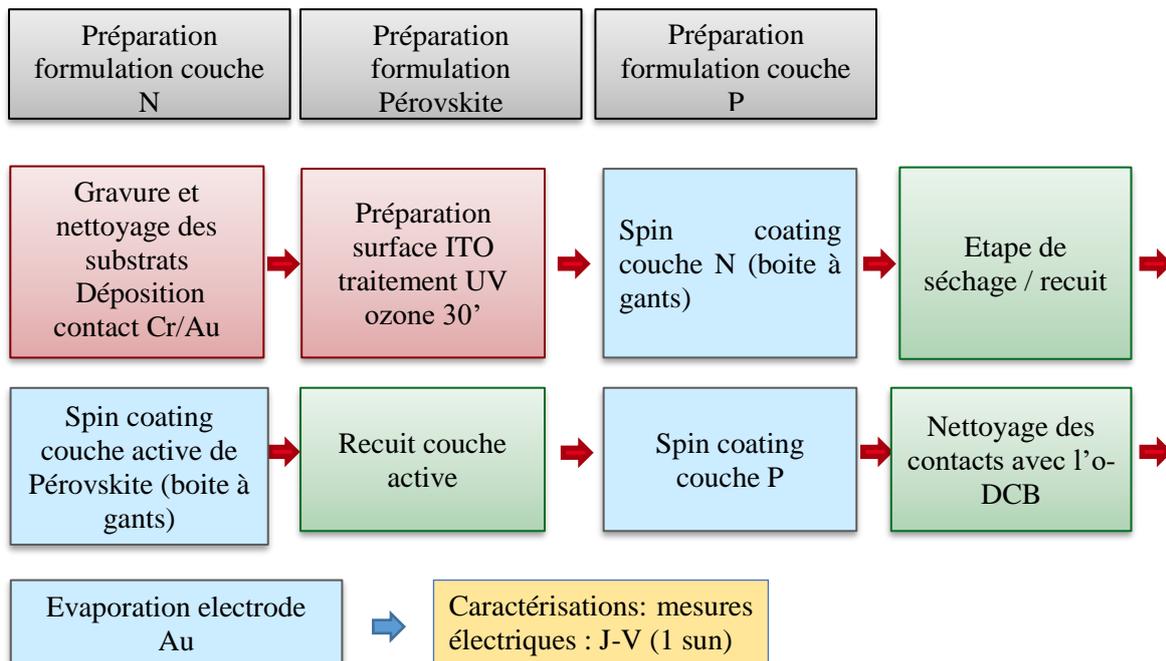


Figure 38. Schéma récapitulatif du procédé de fabrication des cellules solaires à base de pérovskite mis en œuvre au laboratoire

2.1.3 Synthèse de la poudre MAPI

La poudre de MAPbI_3 a été synthétisée afin de servir comme MAPI de référence pour l'étude effectuée dans le chapitre 4. Pour cette synthèse, une solution de MAI et de PbI_2 mélangés dans du γ -butyrolactone (GBL) à une concentration de 1 M a été agitée à 60°C pendant 3 heures. La solution a ensuite été chauffée à 105°C et laissée refroidir pendant 3 heures supplémentaires. Le solvant est ensuite évaporé et la poudre de MAPI a été récupérée.

2.2 Conditions de vieillissement

Les vieillissements sous illumination des couches minces de Pérovskite et des dispositifs complets ont été effectués en atmosphère inerte (N_2) dans des sachets ayant une face transparente pour laisser passer la lumière et une face aluminisée thermoscellés en boîte à gants (référence Amcor). Cette manipulation permet d'enfermer les échantillons dans une atmosphère inerte d'azote afin d'étudier l'influence de l'illumination sans la présence d'oxygène ni d'humidité. Ces sachets sont mis sous illumination en enceinte climatique, la CTS et la Sécasi,

sous illumination continue de 1 soleil (1000W/m^2) d'une lampe Xénon, à une température contrôlée de 35°C .

Les vieillissements en stockage ont été effectués en plaçant les couches minces et/ou dispositifs complets en boîte à gants dans des sachets aluminisés dans le noir.

Les vieillissements à l'air ont été effectués en plaçant les couches minces et/ou dispositifs complets dans une boîte fermée dans le noir mais dans les conditions ambiantes (température, humidité et niveau d'oxygène non contrôlés).

2.3 Méthodes de caractérisations

2.3.1 Caractérisation électrique des cellules : mesures J(V)

Les caractérisations électriques ont été réalisées sur les dispositifs complets afin de déterminer les performances électriques des cellules après fabrication et après vieillissement. Les mesures courant-tension J(V) consistent à appliquer un balayage de tension aux bornes des cellules et à mesurer le courant de sortie correspondant dans l'obscurité ou sous éclairage. Ces mesures ont été faites à l'aide de deux simulateurs. Le premier, en boîte à gants, est un simulateur solaire Oriel Newport SP94043A (Irvine, Californie, États-Unis) équipé d'une lampe Xenon 450W d'USHIO (Tokyo, Japon) couplée à une unité de source et de mesure électrique Keithley SMU 2400 (Cleveland, Ohio, USA). La lampe permet de respecter l'éclairement normalisé de 1000W/m^2 de puissance pour un spectre AM 1,5G. Le deuxième simulateur hors boîte à gants (mesures à l'air) est un simulateur Oriel® 92190 conçu par Newport (Irvine, Californie, USA) utilisant une lampe Xénon 1600 W du fournisseur Ushio (Tokyo, Japon). La tension est appliquée à l'aide d'un multimètre SMU 2602A du fournisseur Keithley Instrument (Cleveland, Ohio, USA) et le courant est mesuré par un multimètre 34970A d'Agilent technologie (Santa-Clara, Californie, USA). La correspondance spectrale avec l'irradiation solaire simulée AM 1,5G est régulièrement vérifiée avec un spectrophotomètre AESCUSOFT (Fribourg, Allemagne) pour être de classe A selon la norme ASTM standard. En outre, une vérification quotidienne de la puissance d'éclairage des deux simulateurs est effectuée en mesurant les caractéristiques PV d'une cellule solaire de référence en silicium cristallin étalonnée à l'Institut Fraunhofer.

Les paramètres expérimentaux sont définis par un logiciel LabVIEW (National Instruments (Austin, Texas, États-Unis) développé sur mesure, contrôlant une unité source-mesure. Un exemple de mesure de la densité de courant en fonction de la tension sous éclairement et à l'obscurité est rapporté à la Figure 39.

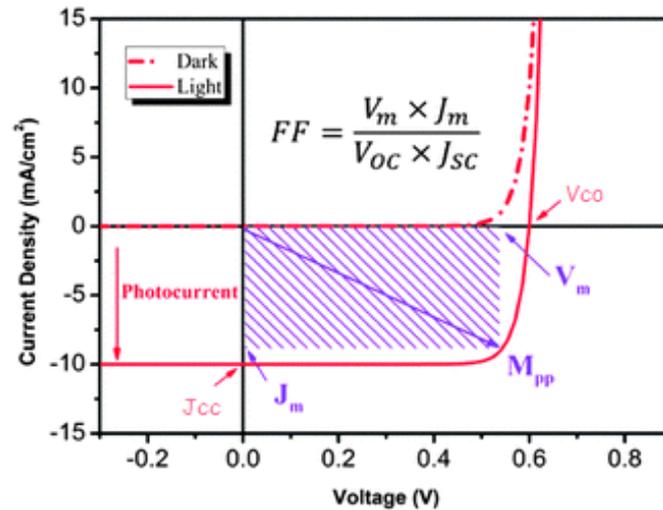


Figure 39. Caractéristiques $J=f(V)$ sous obscurité (Dark) et sous éclairement (light) d'une cellule photovoltaïque

À partir des courbes $J(V)$ (Figure 39), on définit trois facteurs de mérite :

- J_{CC} le courant de court-circuit qui correspond au courant produit à tension nulle $V = 0$. Ce courant est proportionnel à l'absorption de la cellule et inversement proportionnel aux recombinaisons.
- V_{OC} la tension de circuit ouvert qui correspond à la tension de la cellule à courant nul. Cette grandeur dépend principalement de la température, de l'éclairement, du dopage et des matériaux utilisés.
- FF le facteur de forme défini par : $FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{cc}}$ où V_{max} et J_{max} sont la tension et le courant obtenus au point de fonctionnement maximal (puissance maximale).

Le rendement η de la cellule peut ensuite être calculé à partir de ces valeurs :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} = \frac{FF * V_{oc} * J_{cc}}{P_{incidente}}$$
 avec $P_{incidente}$ la puissance lumineuse reçue.

Pour la mesure des performances électrique des cellules à base de Pérovskite, il est important de déterminer un protocole de mesure afin d'avoir des performances électriques comparables entre les différents dispositifs d'une même série et entre séries différentes. La tension appliquée

aux bornes des dispositifs varie de 1,50 V à -0,2 V pour les systèmes utilisant la couche AZO, et de 2,50 V à -0,2 V pour le système avec SnO₂, par pas de 0,05 V. Les mesures de la courbe J(V) sont répétées jusqu'à stabilisation des paramètres photovoltaïques et les données rapportées sur les cellules sous éclairage standard sont fournies après leur stabilisation. Les courbes J(V) dans le noir rapportées ont été acquises après stabilisation sous illumination.

2.3.2 Caractérisations structurales : La diffraction des rayons X (DRX)

Les caractérisations structurales du matériau Pérovskite ont été réalisées sur les couches minces Pérovskite, juste après fabrication et après différents types de vieillissement afin de déterminer les défauts créés suite à ces vieillissements.

2.3.2.1 Principe de la diffraction des rayons X

Un matériau cristallin peut être défini comme une répétition d'un motif dans les 3 dimensions de l'espace selon un réseau défini par 3 vecteurs de base a, b et c. Le schéma de la Figure 40 représente un système de plans atomique parallèles et équidistants entre eux, dits plans réticulaires, repérés par les indices de Miller h, k et l et espacés d'une distance d.

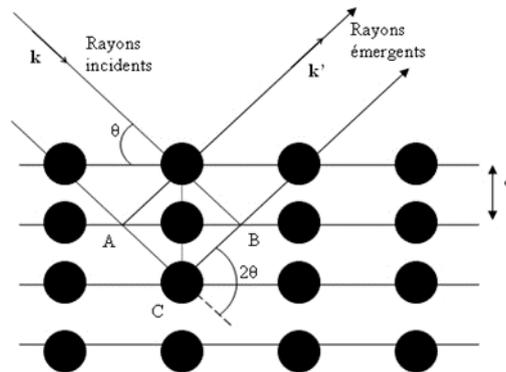


Figure 40. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

La diffraction par un matériau cristallin se produit lorsque les rayons X incidents sont diffusés de manière cohérente par les électrons des atomes du matériau. La loi de Bragg $\lambda = 2d \sin\theta$, traduit les conditions d'interférences constructives. Elle relie l'angle de diffraction (angle de Bragg) à la distance inter-réticulaire (d) entre deux plans d'indice (hkl) ainsi qu'à la longueur d'onde λ . Les paramètres de mailles du matériau peuvent être déterminés à partir des positions des pics de Bragg. En effet, la distance inter-réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans (hkl)

s'exprime en fonction des paramètres de mailles du matériau et des indices hkl. L'exemple le plus simple est celui de la structure cubique ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et $a = b = c$), dans laquelle la distance inter-réticulaire est donnée par : $d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}}$

La diffraction des rayons X reste l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer la structure cristalline et la microstructure (taille des grains, contrainte) d'un matériau. Cette caractérisation non destructive, peut être réalisée en atmosphère inerte ou à l'air. Différents types de mesures peuvent être réalisés selon la nature des échantillons (monocristallin, polycristallin, texturé, orienté).

2.3.2.2 Type de mesures

La mesure classique la plus courante est dite " $\theta / 2\theta$ ". Pour cette mesure, l'angle d'incidence ω est varié sur l'échantillon ainsi que l'angle 2θ de manière à conserver $\omega = \theta$. Dans ce type de mesure, on sonde toutes les familles de plans parallèles à la surface de l'échantillon.

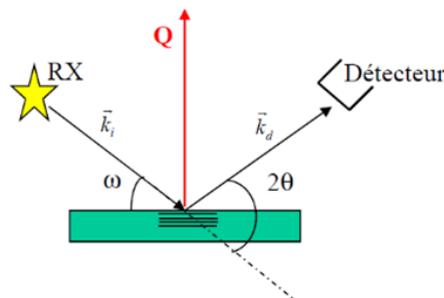


Figure 41. Schéma montrant les différents angles lors d'une mesure de diffraction des rayons X (RX)

Une grandeur importante est le vecteur de diffusion \vec{Q} avec $\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ (Figure 41). Lors d'une expérience de diffusion, la matière est sondée le long de la direction de \vec{Q} . Qualitativement à toute périodicité d sondée le long de la direction de \vec{Q} , sera associé un pic de diffraction à un angle 2θ relié à d par la loi de Bragg. Et donc lors d'une mesure $\theta / 2\theta$, les pics de diffraction sont associés aux familles de plans parallèles à la surface de l'échantillon.

Les informations qu'on peut tirer de ces mesures sont tout d'abord les positions des pics, qui renseignent sur les distances inter-réticulaires dont on peut déduire les paramètres de mailles. Nous pouvons également déduire les intensités relatives, à partir desquelles on peut remonter à la nature et position des atomes dans la maille. Finalement, la forme des pics nous donne des

indications sur les défauts qui existent dans l'empilement atomique (déformations, taille des cristallites, etc.).

En complément des mesures classiques $\theta / 2\theta$, nous avons effectué des mesures dites « Rocking Curves », dans lesquelles on fait varier l'angle ω en maintenant l'angle 2θ fixé à la valeur correspondante au pic de diffraction de la famille de plans considérée. Dans ce type de mesure, la norme du vecteur de diffusion \vec{Q} est fixe et seulement sa direction varie. Les mesures Rocking Curves permettent de caractériser la qualité de l'orientation du film (mosaïcité) au sein des couches minces texturées (comme dans le cas des Pérovskites) ; ce sont des couches qui possèdent une orientation commune des cristallites perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La largeur à mi-hauteur du pic de la Rocking Curve informe sur la microstructure : qualité de l'orientation cristalline et taille latérale des cristallites.

Nous avons effectué également des mesures rasantes « out of plane » (Figure 42(a)) et « in plane » (Figure 42 (b)). Dans les mesures « in plane », le vecteur \vec{Q} est dans le plan de la couche et l'on sonde donc les familles de plans perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Dans ces mesures, la valeur de l'angle ω est très faible ($< 1^\circ$, incidence rasante) et détermine la profondeur sondée dans la couche.

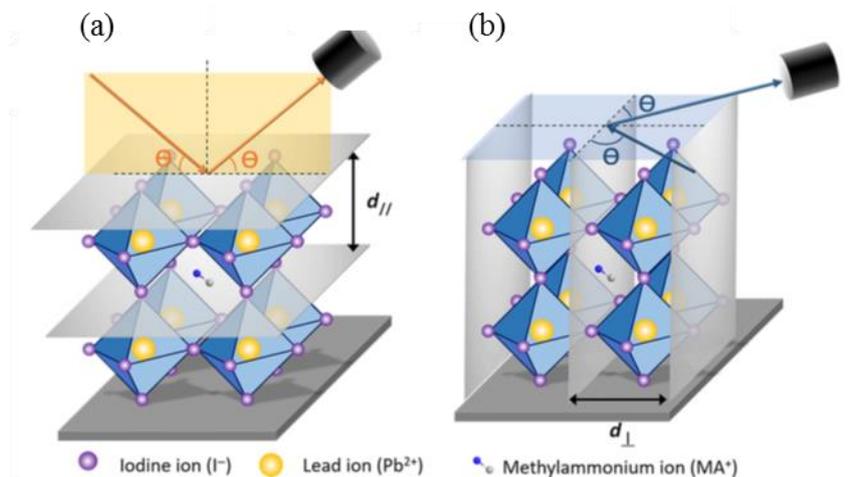


Figure 42. Représentation schématique des mesures DRX (a) out of plane et (b) in plane

2.3.2.3 Diffractomètres utilisés pour les études DRX

2.3.2.3.1 *Empyrean Panalytical*

Toutes les mesures classiques « $\theta/2\theta$ » ainsi que les Rocking Curves ont été effectuées sur le diffractomètre Empyrean Panalytical présenté à la Figure 43. Le diffractomètre est équipé d'une anode en cobalt $\lambda_{K\alpha_1} = 1,789 \text{ \AA}$ et de deux détecteurs : un détecteur 2D Pixcel (255x255) et un détecteur proportionnel ponctuel. Le détecteur Pixcel peut être utilisé en modes 0D, 1D ou 2D. Les mesures peuvent être effectuées en configuration divergente, parallèle ou mixte. Pour la géométrie parallèle, le détecteur ponctuel est utilisé avec un miroir de Goebel en optique primaire et un collimateur devant le détecteur. Pour la géométrie divergente, le détecteur Pixcel est utilisé avec fentes fixes de divergence et anti-diffusion. Ce diffractomètre est utilisé pour la détermination de la structure, de l'orientation et de la microstructure (déformation perpendiculaire et latérale et taille des cristallites) dans des films minces polycristallins, texturés ou épitaxiés.

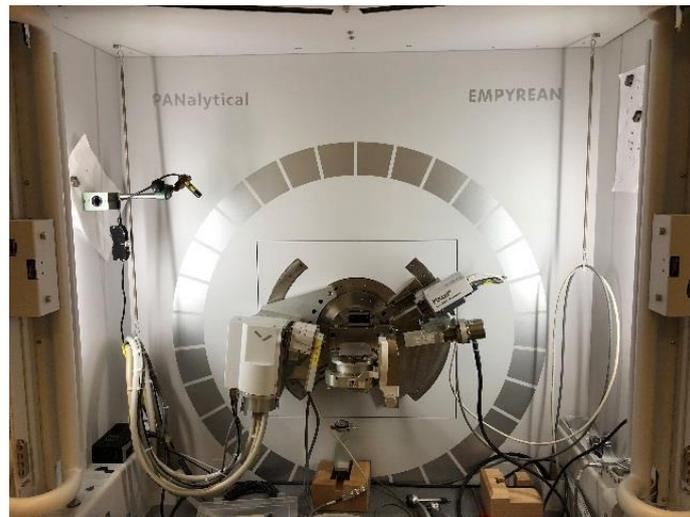


Figure 43. Photo de l'équipement Panalytical Empyrean

2.3.2.3.2 *Rigaku SmartLab*

Ce diffractomètre présente la possibilité d'effectuer des mesures de diffraction pour lesquelles le vecteur de diffraction est soit perpendiculaire à la surface de l'échantillon (out of plane), soit dans le plan de l'échantillon (in plane), comme montré dans la Figure 44, et plus généralement, la possibilité de sonder dans presque toutes les directions de l'espace réciproque. Ces mesures de diffraction dans et hors du plan, sont possible grâce aux moteurs ω , ϕ , et χ et les deux degrés

de liberté du bras portant le détecteur 2θ . Des études en température sont également possibles sur ce diffractomètre grâce à un four pouvant atteindre 1100°C sous vide ou sous atmosphère inerte (flux d'azote). Les mesures en incidente rasante et en « in plane », ainsi que les mesures DRX in situ en température, ont été réalisées sur ce diffractomètre.

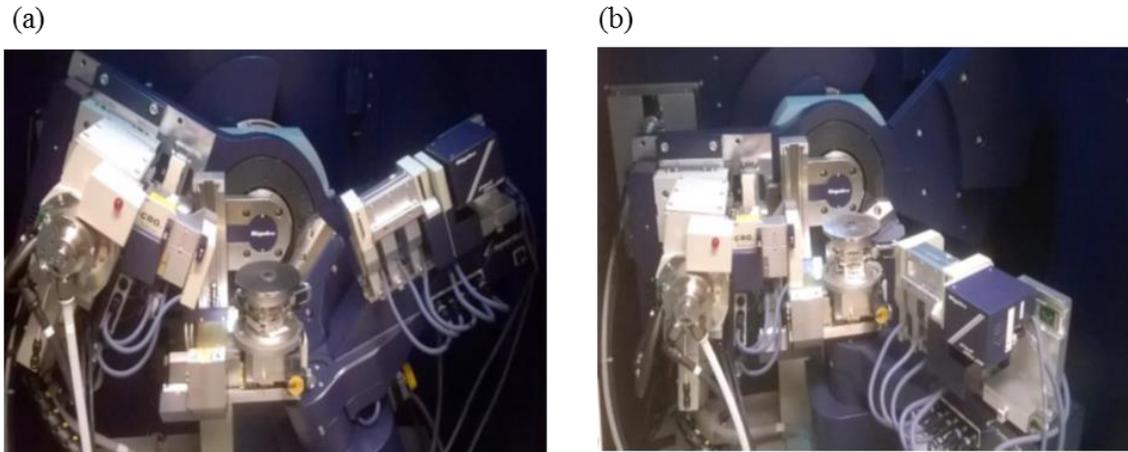


Figure 44. Photo de l'équipement Rigaku Smartlab dans ses 2 configurations (a) configuration out of plane, (b) configuration in plane

2.3.2.4 Analyse diffractogrammes

Les diffractogrammes sont analysés avec le logiciel Panalytical HighScore Plus. Un exemple d'un fit est présenté à la Figure 45. Il permet d'identifier les phases présentes dans le cas des échantillons polycristallins, de réaliser un affinement des pics de diffraction donnant accès à la position, intensité et largeur du pic. HighScore Plus permet également de réaliser des affinements de type Rietveld ou Le Bail. L'affinement Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique et à ajuster les paramètres du modèle (paramètres de maille, positions atomique, taux d'occupation, etc.) de manière à minimiser la différence entre les diffractogrammes mesurés et simulés.

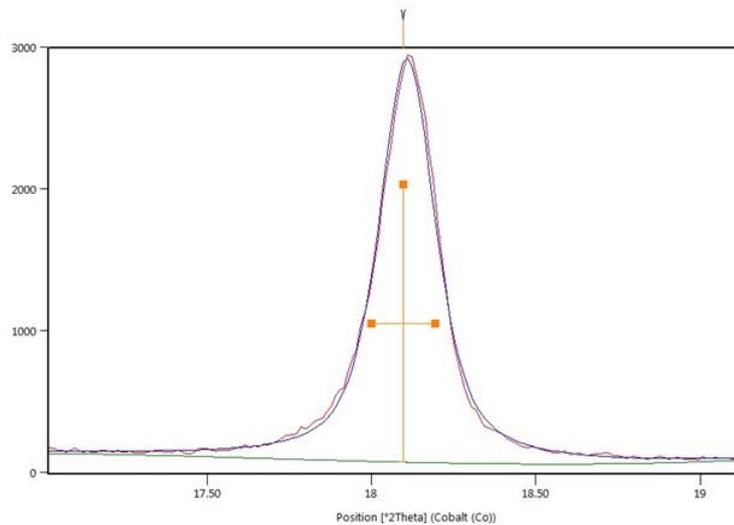


Figure 45. Exemple d'un fit sur HighScore Plus à partir duquel on déduit l'intensité, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la position de Bragg

Les informations obtenues par ce type d'affinement sont les paramètres de mailles, la forme et la taille de cristallites et l'orientation préférentielle de la couche. Le deuxième type d'affinement est Le Bail, qui consiste à ajuster un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé, comme pour l'analyse Rietveld, mais sans calcul de l'intensité via les facteurs de structures. Il donne accès aux paramètres de mailles, aux tailles des cristallites et déformations.

Le calcul des paramètres de mailles présentés dans le chapitre IV a été effectué en fittant les pics des 4 ordres de la MAPI par une fonction Pseudo-Voigt de HighScore plus. Les positions des pics de Bragg sont extraites et les paramètres de mailles sont calculés en utilisant le logiciel Igor.

Les mesures de DRX ont été réalisées au service général de rayons X (SGX) de l'INAC.

2.3.3 Caractérisations structurales : Etude de la morphologie

MEB-EDX : Des images d'électrons rétrodiffusés, donnant des contrastes de composition, ont été acquises avec un Nova NanoSEM 630 de FEI (Hillsboro, Oregon, États-Unis) appartenant maintenant à Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, États-Unis). Le faisceau d'électrons incidents était accéléré à une vitesse de 10 kV. La caractérisation de la composition chimique des couches a été réalisée avec l'outil de microanalyse X (détecteur EDX) du même équipement. La distance de travail utilisée durant toutes les mesures est de $6,5 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$.

Traitements d'image : Tous les traitements d'image de ce travail ont été réalisés avec le logiciel gratuit imageJ. Au cours de leur traitement, toutes les images ont été enregistrées au format TIFF 16 bits, permettant ainsi des analyses précises et quantitatives de l'intensité du signal. Les images ont été binarisées selon le contraste (blanc pour les zones claires et noir pour les parties plus sombres) afin de calculer le pourcentage des zones noires par rapport aux zones blanches. Les images résultantes ont été enregistrées au format JPG avant leur inclusion dans ce travail.

Profilométrie : Afin de déterminer les épaisseurs des couches minces fabriquées ainsi que leur rugosité, un profilomètre mécanique Alpha Step IQ KLA-Tencor (San José, Californie, États-Unis) combiné à une pointe diamant a été utilisé. La résolution de cet équipement est de l'ordre du nanomètre. L'appareil peut donner des hauteurs de marches suite à l'analyse de topographie mais aussi différents paramètres de rugosité notamment la rugosité moyenne. Les mesures des épaisseurs des couches ont été effectuées en mesurant la différence de hauteur entre la couche mince et une zone sans celle-ci en créant une rayure à l'aide d'une pince métallique. Plusieurs balayages consécutifs ont été effectués avec une force du stylet de 2 mg à une vitesse de balayage de 20 $\mu\text{m/s}$ et la longueur balayée étant de 1 μm maximum.

2.3.4 Caractérisation optique

Absorption UV-Visible : Les spectres d'absorption UV-Visible ont été effectués en utilisant un instrument UV-2600 de Shimadzu (Kyoto, Japon) avec une fixation de sphère d'intégration ISR-2600Plus afin de détecter la lumière diffusée, réfléchiée et transmise. La gamme de longueur d'onde pour les mesures effectuées allait de 200 nm à 1000 nm avec un pas de mesure de 0,5 nm. Une source de lumière au deutérium a été utilisée pour la plage de 200 à 323 nm et une lampe halogène pour la plage de longueurs d'onde de 323 à 1000 nm.

2.3.5 Caractérisations chimiques par XPS et ToF-SIMS

2.3.5.1 Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

L'une des caractérisations chimiques envisagées dans cette thèse était la spectroscopie RPE. Cette technique se base sur l'interaction d'une onde électromagnétique et d'un moment magnétique permanent d'origine électronique (μ) en présence d'un champ magnétique (B_0). Elle concerne les espèces paramagnétiques, c.à.d. les molécules ou les ions possédant au moins un électron non apparié. Il est possible de détecter indirectement les noyaux à proximité de

centres paramagnétiques via le couplage magnétique électron/noyau (couplage hyperfin). Pour chaque électron libre correspond un moment magnétique $\vec{\mu}_e = -g_e \mu_B \vec{S}$

avec \vec{S} moment angulaire de spin, g_e facteur spectroscopique égal à 2,0023 et μ_B le magnéton de Bohr ($9,274 \times 10^{-24}$ A.cm²).

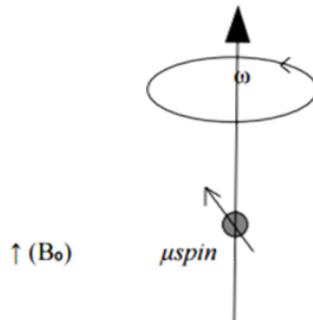


Figure 46. Schéma de la dynamique d'un moment magnétique en présence d'un champ magnétique statique.

Le spectromètre RPE utilisé pour faire les premières mesures est un spectromètre Bruker conventionnel et fonctionne à une fréquence fixe de 10 GHz et peut balayer en champ magnétique de façon continue. Il est composé des éléments suivants : une source de fréquence micro-onde, un guide d'onde, une cavité résonante, et un électro-aimant. L'échantillon est placé au centre d'une cavité résonante rectangulaire afin d'augmenter la sensibilité.



Figure 47. Spectromètre RPE Bruker E500 mode continu en bande X

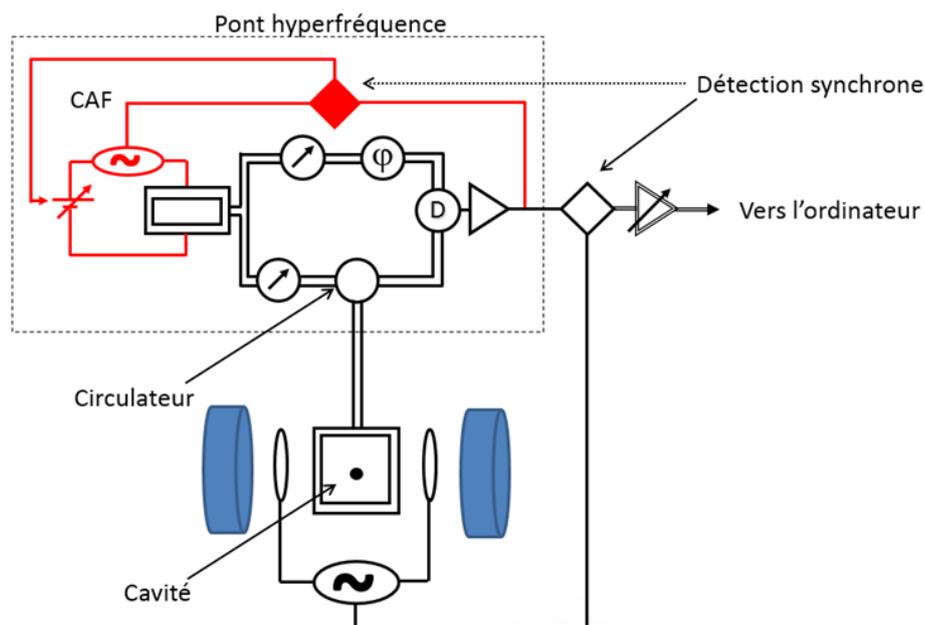


Figure 48. Illustration schématique du principe de fonctionnement du spectromètre RPE

La spectroscopie RPE permet d'identifier la présence de radicaux organiques ainsi que les métaux de transition (Ni, Cu, Mn, etc.) dans les poudres, solutions ou couches minces. Par conséquent, il est possible de sonder les radicaux afin de connaître la structure et quantifier les différents défauts et pièges créés par le vieillissement et l'éclairement dans ces pérovskites hybrides. Des études préliminaires dans la littérature ont en effet montré l'apparition de radicaux organiques et de clusters de plomb qui ont des signatures spectroscopiques caractéristiques (notamment le $\text{Pb}^+/\text{Pb}^{3+}$).

Les défis liés à cette technique étaient nombreux, notamment la difficulté de trouver un substrat neutre qui n'émet pas de signal dans les conditions de mesure. Plusieurs substrats ont été testés : verre, borosilicate, Silicium et substrat flexible (PET). Les spectres RPE de ces substrats sont présentés en annexe 1.

La deuxième partie a consisté à mettre en place un protocole expérimental pour l'étude des couches minces de Pérovskite. Des porte-échantillons de taille 17 x 4mm ont été élaborés de manière à d'avoir une largeur inférieure à celle de la cavité du spectromètre (4 mm). La température de mesure étant de 20 K, la pérovskite se trouve dégradée après la mesure RPE, comme l'illustre la Figure 49. De plus, le signal de la pérovskite était négligeable (ou inexistant) comparé au signal du substrat (signal du Mn^{2+} dans le cas du verre / ITO) ce qui a rendu l'étude des couches minces pérovskite très difficile.

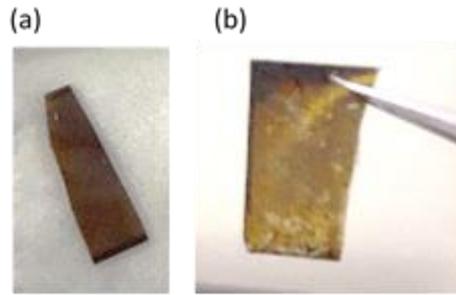


Figure 49. (a) substrat MAPI de référence déposée sur verre / ITO / AZO, (b) substrat MAPI après la trempe dans l'azote liquide à 20 K.

2.3.5.2 Spectroscopie Photoélectronique par rayons X (XPS)

La Spectroscopie Photoélectronique par rayons X (XPS) est une technique spectroscopique quantitative qui permet de déterminer la structure chimique et électronique à la surface des matériaux couramment utilisée dans les analyses de surface des couches minces. Son principe repose sur l'excitation d'électrons des atomes de l'échantillon par un faisceau de rayons X (en laboratoire, généralement issus de la raie K-alpha de l'aluminium ou du magnésium). Lorsque l'échantillon est irradié avec des rayons X d'énergie $h\nu$, les électrons sont éjectés vers l'analyseur qui permet de détecter les photoélectrons émis à une énergie cinétique précise. La résolution en énergie dépend de la valeur de l'énergie de passage (pass energy) ; ce paramètre expérimental (lentille située à l'entrée de l'analyseur) permet en effet d'améliorer la résolution en énergie au détriment de l'intensité.

Comme illustré à la Figure 50, l'énergie cinétique (E_{kin}) de l'électron émis peut être reliée à son énergie de liaison (E_b) dans le matériau et à l'énergie des photons de rayons X ($h\nu$) selon la relation :

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi_w$$

Les électrons ne sont éjectés que si leur énergie de liaison (E_b), pondérée de la valeur du travail de sortie du spectromètre est inférieure à celle des photons incidents, cf. équation ci-dessus.

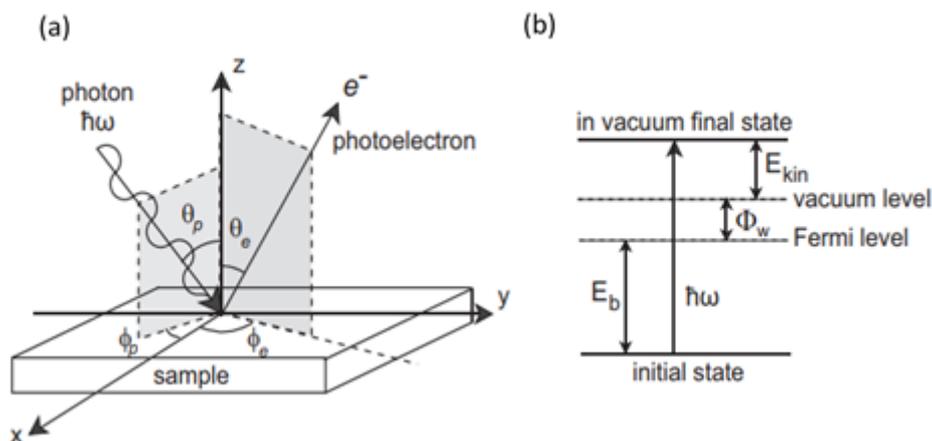


Figure 50. Schéma du processus de photoémission: (a) un photon d'énergie $h\nu$ interagit avec une surface solide et, après absorption du photon, un électron est éjecté dans une direction donnée. (b) bilan énergétique correspondant dans le cadre d'une image à une seule particule (ou à un électron), Φ_w indique le travail de sortie du matériau

L'analyse XPS est réalisée sous ultravide ($<10^{-7}$ Pa) et permet de détecter tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium. Pour réaliser ces analyses, l'équipement utilisé est le Versaprobe II, dont les principaux constituants sont listés ci-dessous :

- La source de rayons X, composée d'un filament chauffé (d'une cathode) émettant des électrons accélérés vers une anode solide, en aluminium, de potentiel de l'ordre de 5 à 20 kV. Les photons produits ont une énergie $AlK\alpha$ ($h\nu=1486,6$ eV).
- Le système à ultra-vide (UHV), utilisé pour permettre aux électrons d'atteindre le détecteur vu qu'il est nécessaire d'empêcher l'interaction entre les photoélectrons éjectés et les molécules de gaz se trouvant entre la surface de l'échantillon et l'analyseur.
- Un système de double neutralisation impliquant des électrons et des ions Ar^+ de basse énergie (<15 eV et <100 eV respectivement), utilisé pour toutes les mesures (Analyses purement spectroscopiques et profilométrie), afin d'éviter l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon.
- L'analyseur, constitué de deux plaques hémisphériques parallèles joue le rôle de filtre d'électrons : seuls les électrons ayant une énergie cinétique précise (déterminée par l'énergie de passage) pourront atteindre le détecteur.
- Un canon à ions (Ar^+) pour l'analyse profilométrique. L'abrasion Ar^+ a tendance à réduire les états d'oxydation des éléments analysés.

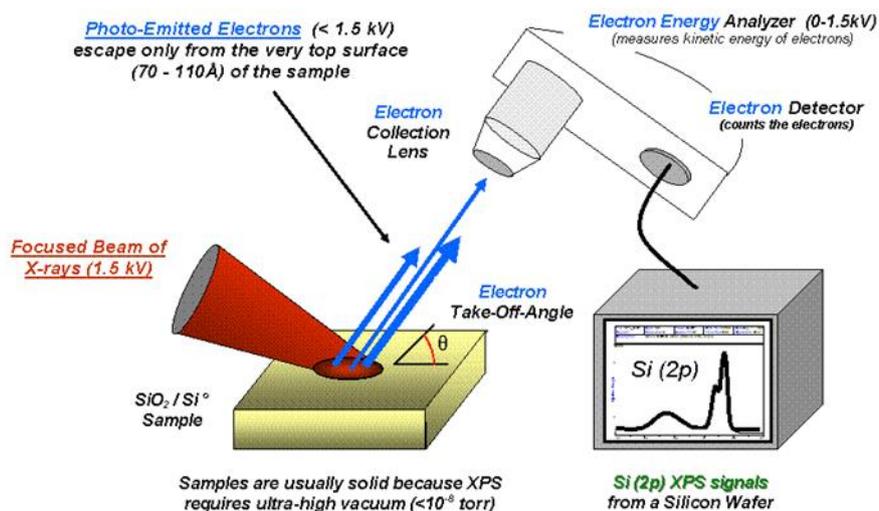


Figure 51. Principe de fonctionnement d'un spectromètre XPS.

En plus de l'analyse de surface, il est également possible de sonder la profondeur du matériau. La profilométrie consiste à alterner des étapes d'abrasion et d'analyse, permettant l'obtention de spectres successifs pour différentes profondeurs. La résolution en profondeur peut atteindre de l'ordre de 1 nm.

Différents paramètres doivent être définis avant l'analyse, tels que le nombre et le temps d'abrasion, et l'énergie du canon à ions. Il faut noter que la vitesse d'abrasion dépend de la composition de la couche étudiée et de l'énergie des ions émis ; plus cette énergie est élevée, plus l'abrasion est rapide. Les conditions expérimentales seront détaillées dans le chapitre V.

Interprétation des spectres et analyse des données

Un spectre XPS représente le nombre d'électrons détectés (axe des ordonnées) en fonction de leur énergie de liaison (axe des abscisses). Le nombre d'électrons détectés dans chacun des pics caractéristiques est directement lié à la quantité d'élément dans le volume XPS analysé. Pour les énergies de liaison les plus faibles (0 à 30 eV), les pics observés sont généralement de faibles intensités et correspondent aux photoélectrons émis par la bande de valence. Chaque élément est représenté par un ensemble caractéristique de pics à une énergie de liaison spécifique permettant de l'identifier et il est possible de connaître également son environnement chimique. En effet, pour le même niveau d'énergie d'un même élément, l'énergie de liaison pour laquelle le pic va se former dépendra de l'électronégativité des atomes qui l'entourent. En effet, la différence d'électronégativité provoque une dilatation ou une contraction des niveaux

électroniques, ce qui a pour effet de diminuer ou d'augmenter l'énergie de liaison des électrons. L'amplitude de ces décalages en énergie dépend de la transition étudiée et peut être de quelques dixièmes d'eV à plusieurs eV. Afin de calculer des pourcentages atomiques, chaque signal XPS brut doit être corrigé en divisant son intensité par un facteur de sensibilité relative (RSF) et normalisé pour tous les éléments détectés. Grâce à ce paramètre et cette correction, la surface du pic est représentative de la quantité de l'élément chimique considéré présent dans la surface de l'échantillon. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données grâce au logiciel Multipack.

2.3.5.3 Spectroscopie de masse à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie ToF-SIMS est une technique de caractérisation d'extrême surface, permettant d'obtenir des informations sur la composition d'un échantillon, des éléments les plus légers aux plus lourds. L'un des avantages de cette technique est son extrême sensibilité (de l'ordre du ppm).

Le principe de fonctionnement du ToF-SIMS est représenté sur la Figure 52. Un bombardement ionique de la surface de l'échantillon s'effectue à l'aide d'un faisceau d'ions pulsés comme source primaire. Lorsque ces ions entrent en contact avec l'échantillon, des atomes ou de fragments moléculaires des toutes premières couches de la surface sont arrachés et peuvent s'ioniser positivement ou négativement en fonction de la nature des éléments présents. Une partie des espèces est émise sous la forme d'ions secondaires qui seront accélérés en direction d'un analyseur à temps de vol qui permet de déterminer leur rapport masse/charge.

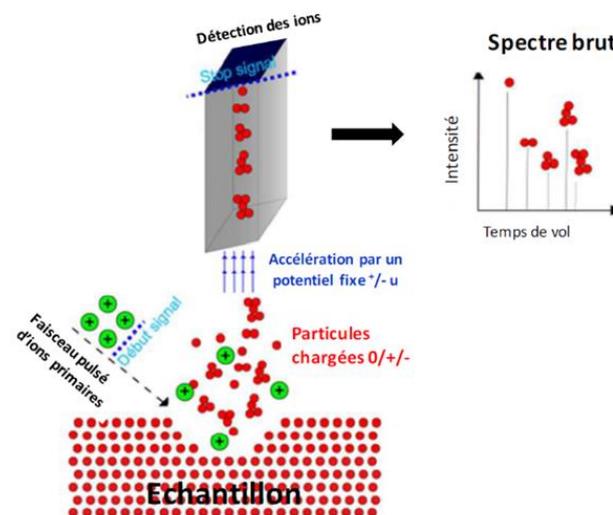


Figure 52. Principe de fonctionnement du ToF-SIMS

Le mode d'utilisation du ToF-SIMS le plus répandu pour l'analyse des matériaux Pérovskites est la profilométrie, et permet d'alterner les cycles d'analyse et les cycles d'abrasion comme le montre la Figure 53.

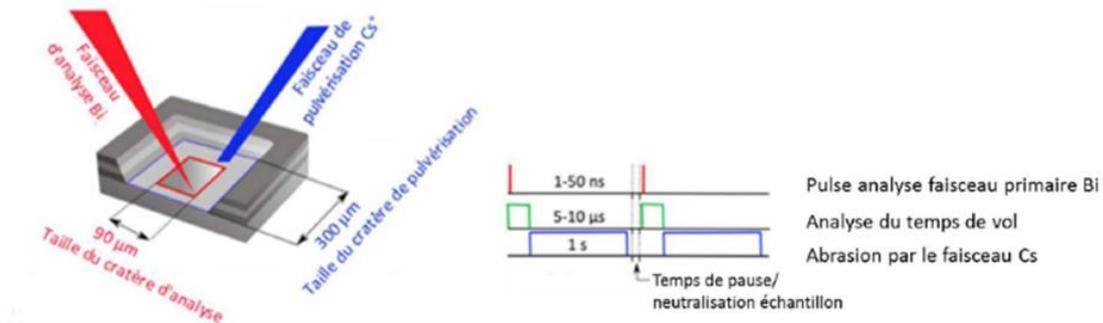


Figure 53. Schéma de fonctionnement classique du ToF-SIMS pour des mesures de profilométrie double faisceau.

Des spectres de masse successifs pour chaque profondeur analysée sont ainsi obtenus qui, une fois traités, permettent de reconstituer la distribution d'un ion secondaire dans la profondeur de l'échantillon. Le faisceau d'analyse est un faisceau d'ions pulsé à haute énergie (15-30 KeV) souvent dérivé de l'or (Au^+ , Au^{3+}) ou du bismuth (Bi , Bi^{3+}) et issus d'une source de métal liquide (Liquid metal ion gun ou LMIG). Quant au faisceau d'ions dédié à l'abrasion, il peut être des ions Cs^+ , O^{2+} ou Ar^+ . Durant le temps de pause entre les cycles d'abrasion et d'analyse, une étape de neutralisation utilisant un faisceau d'électrons à basse énergie peut être nécessaire pour compenser les charges stagnantes à la surface d'un échantillon isolant électrique.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'équipement utilisé est un ToF-SIMS V commercialisé par Ion-TOF. La source primaire est un faisceau d'ions Bi^+ (à 25 keV) et le faisceau d'abrasion est du Cs^+ (à 0,5 keV). Pour l'analyse des spectres de masse, le logiciel SurfaceLab a été utilisé. Les conditions expérimentales détaillées seront présentées dans le chapitre 5.

2.3.5.4 Complémentarité des deux techniques XPS et ToF-SIMS

Le Tableau 3 ci-dessous regroupe les principales caractéristiques des deux techniques de caractérisations chimiques utilisées (XPS et ToF-SIMS).

Techniques	Excitation	Résolution latérale	Limite de détection	Information chimique	Profondeur sondé	Faisceau d'abrasion
XPS	Rayons X	10 μm	0,1 à 1 % atomique	Bonne	10 nm	GCIB, Ar ⁺
ToF-SIMS	Ions (Bi ⁺)	100 nm	ppm	Difficile	< nm	Ar ⁺ , Cs ⁺ , O ⁺ ; Bi ⁺

Tableau 3. Principales caractéristiques des techniques de caractérisations chimiques XPS et ToF-SIMS utilisées dans ces travaux.

L’XPS permet d’obtenir des informations sur la composition chimique élémentaire de la surface d’un échantillon, avec une sensibilité qui se limite à une gamme de 0,1 à 1 % atomique, ainsi que sur l’environnement chimique dans lesquels ces éléments se trouvent. Cette technique permet la détection de tous les éléments sauf l’Hydrogène et l’Hélium.

La spectrométrie ToF-SIMS, permet d’atteindre une meilleure résolution spatiale et de détecter tous les éléments du tableau périodique. Cependant, cette technique ne donne pas d’information directe sur l’état d’oxydation dans lequel se trouve un élément et c’est une technique d’analyse purement qualitative. Cela est dû aux effets de matrice qui peuvent faire varier les intensités absolues jusqu’à six ordres de grandeur, essentiellement au niveau du taux d’ionisation, ce qui empêche les résultats obtenus d’être transcrits en matière de concentration. Des informations concernant l’environnement chimique pourront toutefois être déduites de l’analyse de fragments moléculaires émis lors de l’ionisation secondaire. Par contre, la sensibilité de la technique (10⁻⁶% atomique) permet l’identification d’éléments présents en très faibles concentrations.

Par ailleurs, le couplage de ces deux techniques est donc très intéressant, surtout pour l’étude des systèmes complexes comme les couches minces de Pérovskite. Néanmoins, étant donné que l’abrasion est destructive, il s’est avéré impossible d’effectuer les deux caractérisations sur une même zone d’intérêt. Nous avons effectué les mesures sur des zones différentes d’un même échantillon et pendant le même jour, afin d’éviter toute exposition supplémentaire à l’air ambiant.

Ces caractérisations chimiques ainsi que le traitement de données sur les logiciels correspondants ont été effectuées à la plateforme de Nanocaractérisations (PFNC) de Grenoble.

Chapitre III. Systèmes de référence et étude préliminaire de stabilité

L'objectif de ce chapitre est de présenter les deux systèmes de référence de cette étude : dans les deux cas, il s'agit de cellules à base de Pérovskite avec une architecture planaire de type N-I-P. La couche active est la Pérovskite MAPI déposée sur les couches N AZO pour le système 1 et SnO₂ (1) pour le système 2. Dans cette étude, une comparaison structurale et morphologique de la MAPI sur ces deux couches N est présentée. Ensuite, les performances électriques initiales des dispositifs obtenus à partir de ces deux systèmes seront présentées. Finalement, une étude préliminaire de la stabilité des cellules complètes des deux systèmes en stockage à l'obscurité est présentée. La stabilité des cellules complètes sous illumination en atmosphère inerte (1 sun / 35°C / N₂) est également évaluée et discutée.

3.1 Etude des systèmes de référence à t0

3.1.1 Présentation des deux systèmes de référence

Le choix des couches N et P a été effectué parmi les choix disponibles dans le laboratoire en fonction de son expertise et compatibles avec la couche MAPI, selon le graphe des énergies HOMO / LUMO présentés dans le chapitre 1. Les cellules solaires ont une architecture planaire de type N-I-P, intégrant la MAPI comme couche active. Dans le premier système de référence, une couche d'AZO est utilisée comme couche ETL (ou couche N) et le P3HT est utilisé comme couche HTL (ou couche P). Dans un deuxième système de référence, suite à des benchmark matériaux, la couche d'AZO a été remplacée par une couche $\text{SnO}_2(1)$, et la couche P a été remplacée par le PTAA. Les empilements des deux systèmes de référence de cette étude sont présentés à la Figure 54.

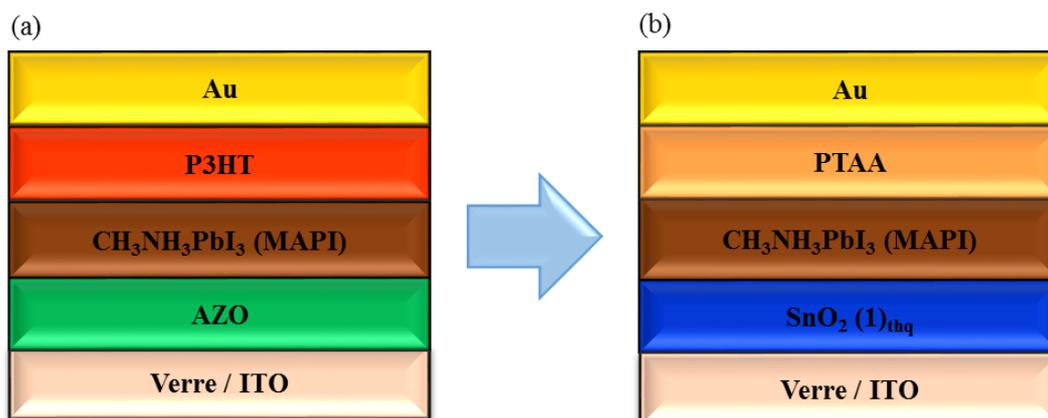


Figure 54. Les deux empilements des cellules d'architecture planaire de type N-I-P des systèmes de référence : (a) Système 1 avec AZO comme couche N et P3HT comme couche P et (b) Système 2 avec $\text{SnO}_2(1)$ comme couche N et PTAA comme couche P

Les couches N, la couche active ainsi que les couches P sont déposées par voie humide en boîte à gants, et l'électrode d'or est déposée par évaporation, comme détaillé dans le chapitre 2. Les deux couches N sont déposées à partir d'une solution de nanoparticules selon le protocole décrit dans ce même chapitre. L'épaisseur de la couche N a un impact direct sur les rendements des cellules ; en effet, cette couche doit être suffisamment épaisse afin d'éviter les recombinaisons qui peuvent se créer entre le transporteur de trous et l'ITO. Cependant, une couche N trop épaisse s'accompagnera d'une augmentation de la résistance série de la cellule. Les paramètres

de dépôt ont donc été optimisés de manière à avoir le meilleur compromis entre les épaisseurs des couches et les performances des dispositifs.

Avant le dépôt de la MAPI, la couche d'AZO est traitée par UV / Ozone pendant 30 minutes pour améliorer la mouillabilité de la MAPI tandis que la couche SnO₂ (1) subit un recuit thermique de 20 min à 220°C. Afin de simplifier la nomenclature de cette couche, nous désignons le SnO₂ (1) recuit thermiquement par SnO₂ (1)_{thq}. Le Tableau 4 récapitule les détails de formulations et de procédés.

Couche N	Taille des nanoparticules (nm)	Recuit couche N	Traitement de surface	Épaisseur couche N (nm)	Recuit couche MAPI	Épaisseur MAPI (nm)
AZO	<i>Non renseigné</i>	1 min / 80°C	30 min UV / O ₃	50 - 60	1 min à 100°C	300
SnO₂ (1)	7	1 min / 80°C + 20 min / 220°C	/	40 - 50	35 min à 100°C	300

Tableau 4. Récapitulatif des détails du procédé d'élaboration de la couche MAPI sur les deux couches N des systèmes de référence

Comme indiqué dans ce tableau, le temps de recuit de la MAPI est complètement différent pour les deux couches N (1 minute pour AZO contre 35 minutes pour SnO₂ (1)) et a été optimisé en fonction des performances électriques des cellules. Pour la couche AZO, le changement de couleur du jaune pâle au marron de la couche MAPI déposée, est aperçue au bout de quelques secondes. Par contre, pour la couche SnO₂ (1)_{thq}, le changement de couleur commence à apparaître à partir d'une vingtaine de minutes.

3.1.2 Impact de la couche N sur la structure et la cristallisation de la MAPI

La couche N joue un rôle primordial dans les cellules solaires à base de Pérovskite, notamment pour assurer l'extraction des électrons et leur transport vers l'électrode conductrice tout en bloquant le passage des trous créés au sein de la pérovskite. Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de la nature de la couche N sur la morphologie de la MAPI et sur les performances électriques des cellules réalisées.

3.1.2.1 Propriété optique de la MAPI

Les spectres d'absorption de la MAPI déposée sur les deux couches N sont présentés à la Figure 55 (a) pour l'empilement AZO / MAPI et (b) pour $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI. Ces spectres montrent la présence de trois transitions à 765, 500 et 400 nm. La transition à 765 nm (1,58 eV) est associée à l'énergie du band gap de la MAPI, qui correspond à l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction [128]. La seconde transition à 500 nm (2,2 eV) correspond à la transition optique liée aux octaèdres PbI_6^{4-} de la MAPI [129] mais correspond également au produit de dégradation PbI_2 . La troisième transition optique vers 400 nm (3,0 eV) peut être associée à l'énergie band gap de la phase pérovskite chlorée MAPbCl_3 [77]. Ces spectres montrent une signature optique identique de la MAPI sur ces deux couches N.

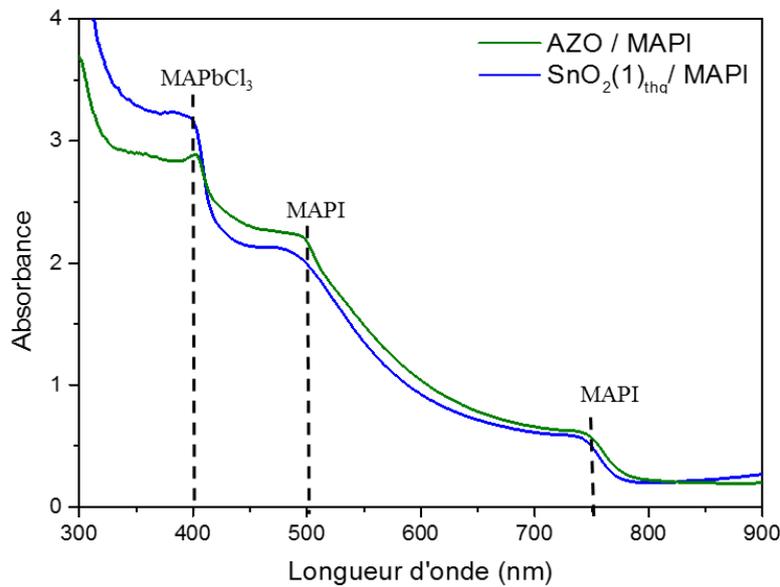


Figure 55. Spectres d'absorption des deux empilements du système de référence AZO / MAPI et $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI

3.1.2.2 Morphologie de la MAPI

La Figure 56 présente les images MEB réalisées sur les deux empilements (a) verre / ITO / AZO / MAPI et (b) verre / ITO / $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI. Ces images montrent que la taille latérale des cristallites MAPI n'est pas la même sur ces deux couches N. Sur la couche AZO, la taille des cristallites MAPI est de l'ordre de 150 à 200 nm, tandis que sur $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ elle est de l'ordre de 800 nm en moyenne.

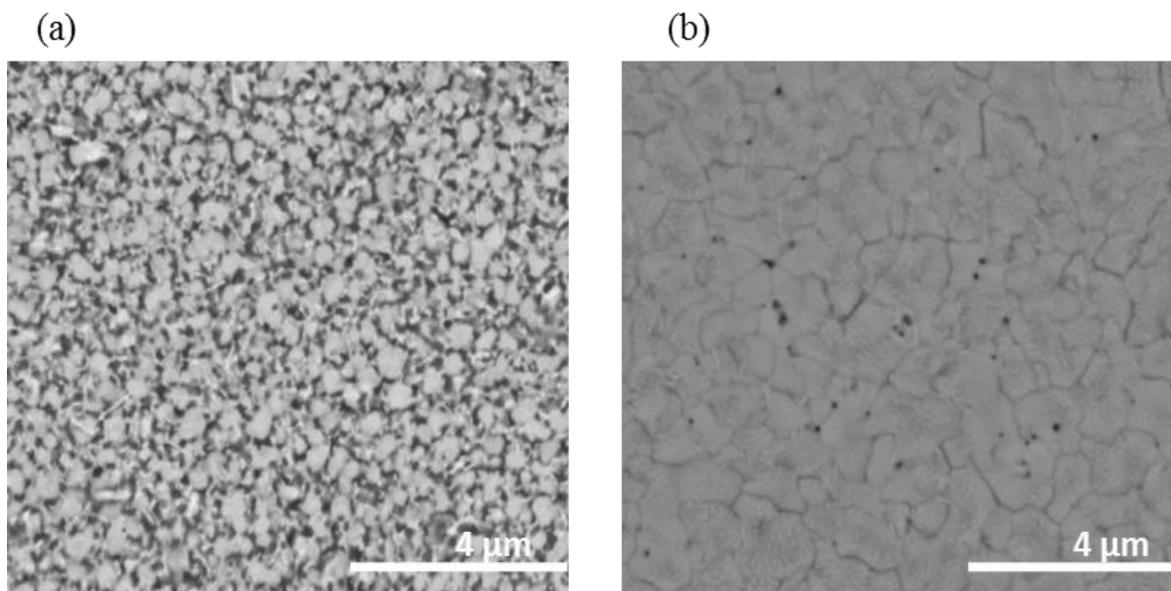


Figure 56. Images MEB vue de surface du substrat de (a) verre / ITO / AZO / MAPI et (b) verre / ITO / SnO₂(1)_{thq} / MAPI

La nature de la couche ETL influence donc la manière de cristalliser de la pérovskite. Il en résulte des temps de cristallisation de la MAPI, à une même température de 100°C, très différents : 1 minute pour l’AZO et 35 minutes pour le SnO₂(1)_{thq} (cf. Tableau 4). Dans le cas de l’AZO, les sites de nucléation doivent être nombreux, la croissance des cristaux doit donc être rapide, ce qui conduit à la formation de grains de plus petites tailles (150 à 200 nm).

Dans le cas du SnO₂(1)_{thq}, la nucléation et la croissance des cristallites doivent être différentes, notamment plus lentes, conduisant à la formation de grains de plus grandes tailles (800 nm).

3.1.2.3 Etude structurale par DRX

Les mesures DRX ont été réalisées sur les couches minces MAPI déposées sur verre / ITO / couche N (AZO ou SnO₂(1)_{thq}) à leur état initial, après spin coating et recuit de la MAPI. Ces mesures étant faites à Grenoble, les couches minces sont mises dans des sachets aluminisés thermoscellés en boîte à gants en atmosphère inerte, et sont ouverts juste avant l’analyse pour minimiser au maximum le contact de la MAPI avec l’air ambiant.

La Figure 57 compare les diagrammes de DRX effectués sur la MAPI déposée sur les deux couches N. A température ambiante, la MAPI cristallise dans la phase tétragonale. Ces diffractogrammes mettent en évidence une double texture [hh0] / [00l] de la MAPI pour les deux couches N (AZO et SnO₂(1)_{thq}).

Contrairement à l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$, l'empilement AZO / MAPI présente un pic de diffraction à $2\theta = 12,6^\circ$, caractéristique de la phase hexagonale du PbI_2 . Cela montre qu'une dégradation s'est produite pendant le processus de recuit ou juste après recuit. Ce n'est pas le cas pour le $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$.

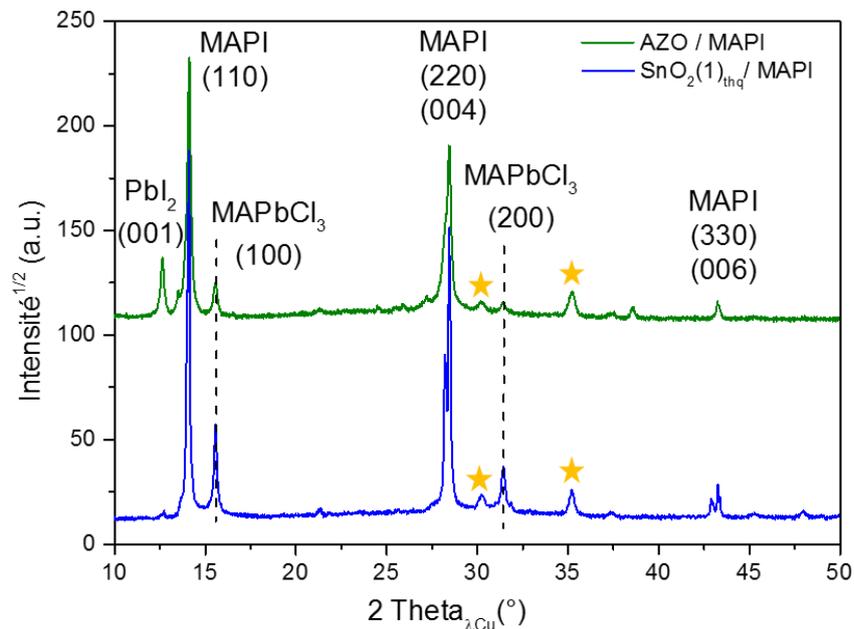


Figure 57. Scan $\theta / 2\theta$ des empilements AZO / MAPI et $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$ réalisés après recuit de la MAPI

La présence de pérovskite chlorée MAPbCl_3 est détectée sur les deux couches N. Cette MAPbCl_3 cristallise dans la phase cubique, et seuls les pics (h00) sont présents, indiquant une texture [h00].

De nombreuses recherches ont discuté l'effet de l'ajout de chlore dans les précurseurs, son rôle dans la croissance des grains de pérovskite et sa localisation dans la maille. L'origine de la présence de cette pérovskite chlorée et son rôle dans la cristallisation de la MAPI seront discutés en détails dans le chapitre 4.

3.1.3 Performances électriques initiales des systèmes de référence

La mesure des performances électriques des cellules a été effectuée sur le simulateur solaire en boîte à gants décrit dans le chapitre 2. Pour les cellules à base de Pérovskite, il est important de déterminer un protocole de mesure standard et identique pour la mesure de toutes les cellules, compte tenu des variations de performances en fonction des conditions de mesure.

Les cellules ont donc été mesurées en variant la tension aux bornes des dispositifs de 1,50 V à -0,2 V pour le système sur AZO, et de 2,50 V à -0,2 V pour le système sur SnO₂ (1) avec un pas de 0,05 V.

Les caractéristiques électriques présentées sont celles obtenues après cyclage sous illumination et stabilisation. La surface active des cellules est de 0,28 cm². Le Tableau 5 présente les performances électriques des cellules des deux systèmes de référence.

Systèmes	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	PCE (%)	Rs
Système 1 AZO/ MAPI / P3HT	969 ± 59	15,2 ± 1,6	0,50 ± 0,07	7,1 ± 2,3	21,4 ± 11,1
Système 2 SnO₂(1)_{thq}/ MAPI / PTAA	915 ± 13	20,5 ± 0,5	0,62 ± 0,05	11,5 ± 0,4	5,4 ± 1,1

Tableau 5. Performances photovoltaïques des deux systèmes de référence à base d’AZO et SnO₂ (1)_{thq}

Les valeurs des Voc pour les deux systèmes sont à peu près similaires, et en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les cellules à base de MAPI (0,9 V) [130]. Par contre, la comparaison des Jsc et FF montre des valeurs notablement plus faibles pour le système à base d’AZO. Ces valeurs plus faibles, notamment de FF, sont impactées par les résistances série plus importante pour ce système (cf. Figure 58).

Il en résulte une valeur moyenne du PCE du système sur AZO de l’ordre de 7 %, tandis que celle pour le système à base de SnO₂ (1)_{thq} est égale à 11,5 %. Cette différence de rendement, provenant de la différence de Jsc et FF, ne provient pas d’une différence de génération de charge due à l’épaisseur de la couche active, étant donné qu’elle est de l’ordre de 300 nm pour les deux systèmes.

Cependant, la différence notable observée se situe au niveau de la morphologie et de la taille des grains, beaucoup plus petits dans le cas de l’AZO. Les petits grains induisent la présence de plus de joints grains qui favorisent les phénomènes de recombinaison [131], qui se traduit par une Jsc et un FF plus faibles, d’où les PCE plus faibles pour ce système.

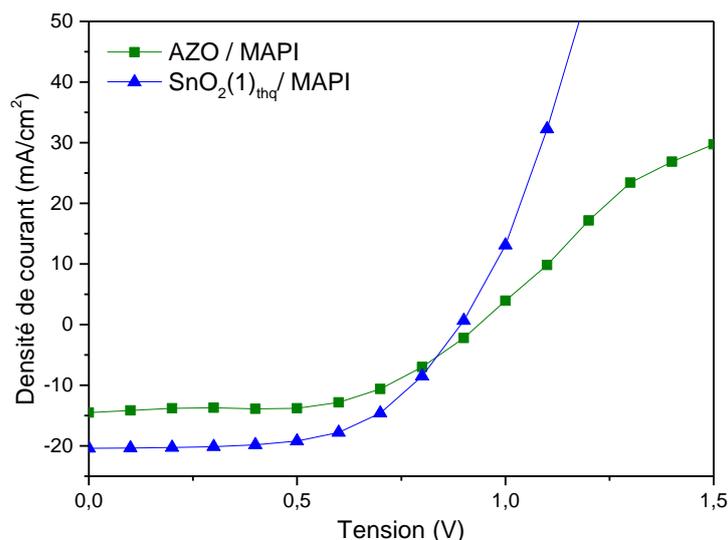


Figure 58. Caractéristiques $J(V)$ des cellules à base d'AZO et $\text{SnO}_2(1)_{thq}$

Par ailleurs, le système sur AZO a montré une dispersion importante de rendement (variation absolue entre 4 % et 9 %) d'une série à une autre et entre les cellules d'une même série, qui se traduit par un écart-type important sur toutes les séries et qui peut dépasser les 2,3%. Cette dispersion des résultats provient très probablement de la fenêtre de recuit étroite de la MAPI. Le temps de recuit de la MAPI sur AZO très court d'une minute, induit une cristallisation très rapide et non contrôlée. L'incertitude sur la précision du temps de recuit (plus ou moins quelques secondes) joue certainement un rôle dans la variation des résultats d'une série à une autre et au sein d'une même série.

3.2 Stabilité des systèmes de référence

3.2.1 Effet du stockage et des mesures électriques sur la stabilité des cellules

Dans cette partie, nous évaluerons la stabilité des deux systèmes de référence en stockage à l'obscurité et en atmosphère inerte. Nous étudierons également l'effet des mesures électriques répétées sur les deux systèmes.

3.2.1.1 Effet du stockage des cellules à l'obscurité en atmosphère inerte

Deux séries de cellules, une de chaque système de référence, ont été stockées en atmosphère inerte (en boîte à gants) et à l'obscurité. Les performances électriques des cellules ont été

mesurées périodiquement pendant ce temps de stockage et leurs performances moyennes sont reportées dans le graphe de la Figure 59.

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que le PCE diminue progressivement après chaque mesure électrique pour les cellules du système de référence à base d'AZO. Après 250 heures de stockage à l'obscurité, les cellules ont déjà perdu environ 70 % de leur PCE initial. Cette baisse importante est associée à la baisse du Jsc pendant ce stockage qui diminue de plus de 50 %, tandis que la Voc reste quasiment stable pendant ce même temps, indiquant ainsi que cette instabilité en stockage ne proviendrait pas d'une dégradation de l'absorbeur mais pourrait être liée à une instabilité au niveau des interfaces.

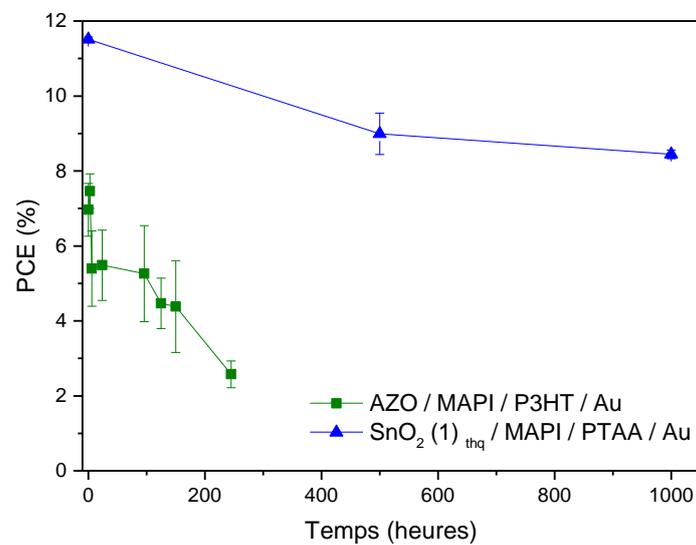


Figure 59. Variation du PCE des cellules des deux systèmes de référence en fonction du temps de stockage à l'obscurité en atmosphère inerte.

D'autre part, les cellules du système de référence à base de SnO₂ (1)_{thq}, vieillies dans les mêmes conditions, présentent une diminution de performances beaucoup moins importante. En effet, la perte n'est que de 25 % du PCE initial à 1000 heures de stockage en boîte à gants

Les Jsc et FF diminuent à partir de 500 heures de 15 et 8 % de leurs valeurs initiales, respectivement, la valeur de la Voc étant stable pendant ce temps.

Ces résultats montrent qu'en plus de la grande dispersion des performances des cellules avec AZO à t₀, ce système présente une forte instabilité. Elle peut être due à une dégradation de l'empilement de la cellule durant le stockage en boîte à gants, mais également à une dégradation

issue des mesures électriques répétitives, le système sur AZO ayant été mesuré beaucoup plus souvent.

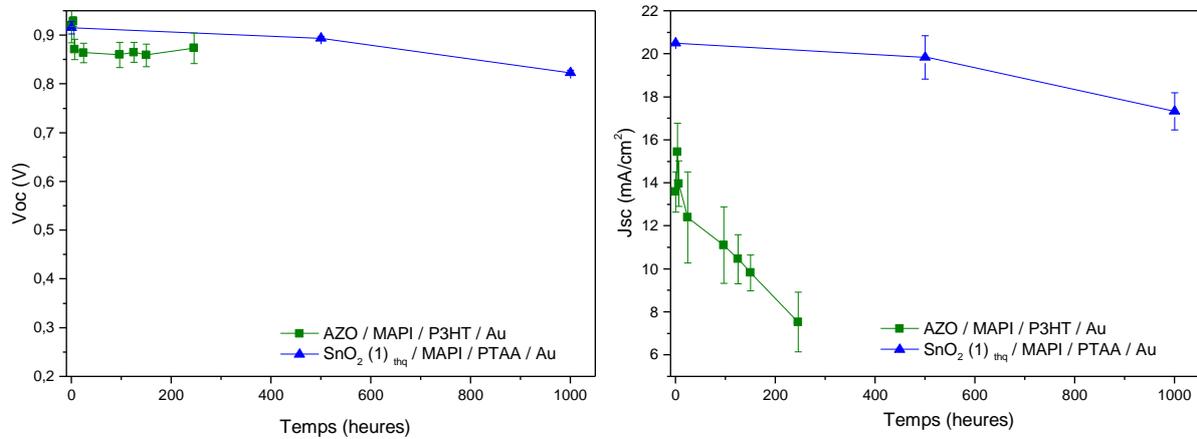


Figure 60. Variation des Voc et Jsc des cellules des deux systèmes de référence en fonction du temps de stockage à l'obscurité en atmosphère inerte.

3.2.1.2 Effet du stockage et de la fréquence de mesure sur la stabilité des cellules

Afin de pouvoir différencier la dégradation électrique des cellules induites par les mesures électriques successives et la dégradation intrinsèque lors du stockage des cellules à base d'AZO, nous avons préparé une série de cellules en la divisant en plusieurs lots : le premier lot de cellules a été mesuré à t_0 , et puis à 170, 340, 500 et 1000 heures après stockage à l'obscurité dans des sachets aluminisés thermoscellés en boîte à gants. Stocker les cellules dans ces sachets en boîte à gant au lieu de les stocker en boîte à gants uniquement constitue une double sécurité, sachant que les boîtes à gants peuvent parfois subir des contaminations d'entrée d'eau ou d'oxygène.

Le deuxième lot de cellules n'a pas été mesuré à t_0 , et la première mesure a été effectuée après stockage de 170, 340 ou 500 heures en sachet à l'obscurité.

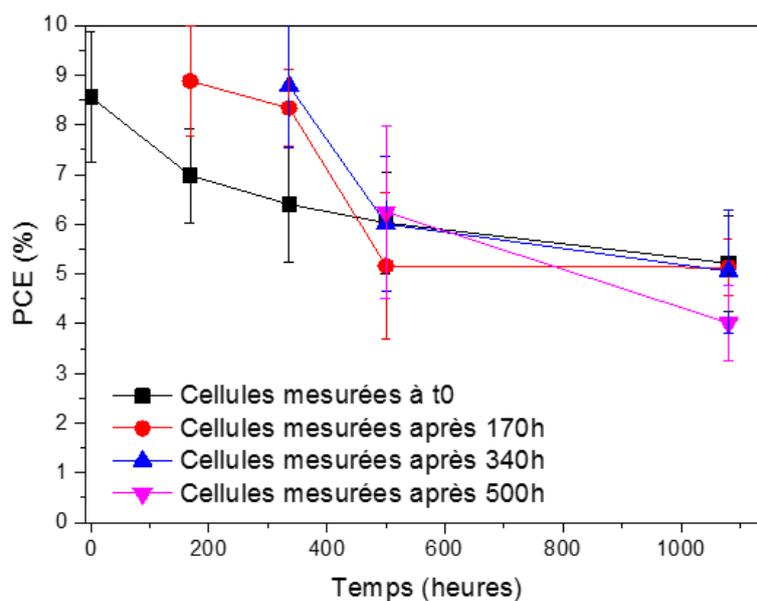


Figure 61. Variation du PCE des cellules stockées et mesurées à différents temps de stockage à l'obscurité et en atmosphère inerte dans des sachets thermoscellés

Les résultats présentés à la Figure 61 montrent que le stockage en obscurité et en atmosphère parfaitement inerte des cellules jusqu'à 340 heures n'a pas d'effet sur les performances initiales, étant donné que les cellules stockées jusqu'à 340 h ont les mêmes PCE initiaux que les cellules mesurées à t0. Toutefois, quand les cellules mesurées à t0 sont cyclées, on observe une diminution de leurs performances électriques, montrant ainsi l'impact négatif du cyclage sur la stabilité des cellules AZO.

Par contre, après 500 heures de stockage, les résultats électriques montrent une baisse significative du PCE des cellules même celles qui n'ont pas été mesurées antérieurement. Cela veut dire, qu'un stockage supérieur ou égal à 500 heures peut être suffisant pour initier la dégradation des cellules complètes. Au bout de 1000 heures, toutes les cellules présentent des PCE moyens équivalents. De même, les baisses de PCE observées sont dues à des baisses de J_{sc} et FF, la V_{oc} n'étant que très faiblement modifiée par le stockage ou le cyclage (cf. Figure 62).

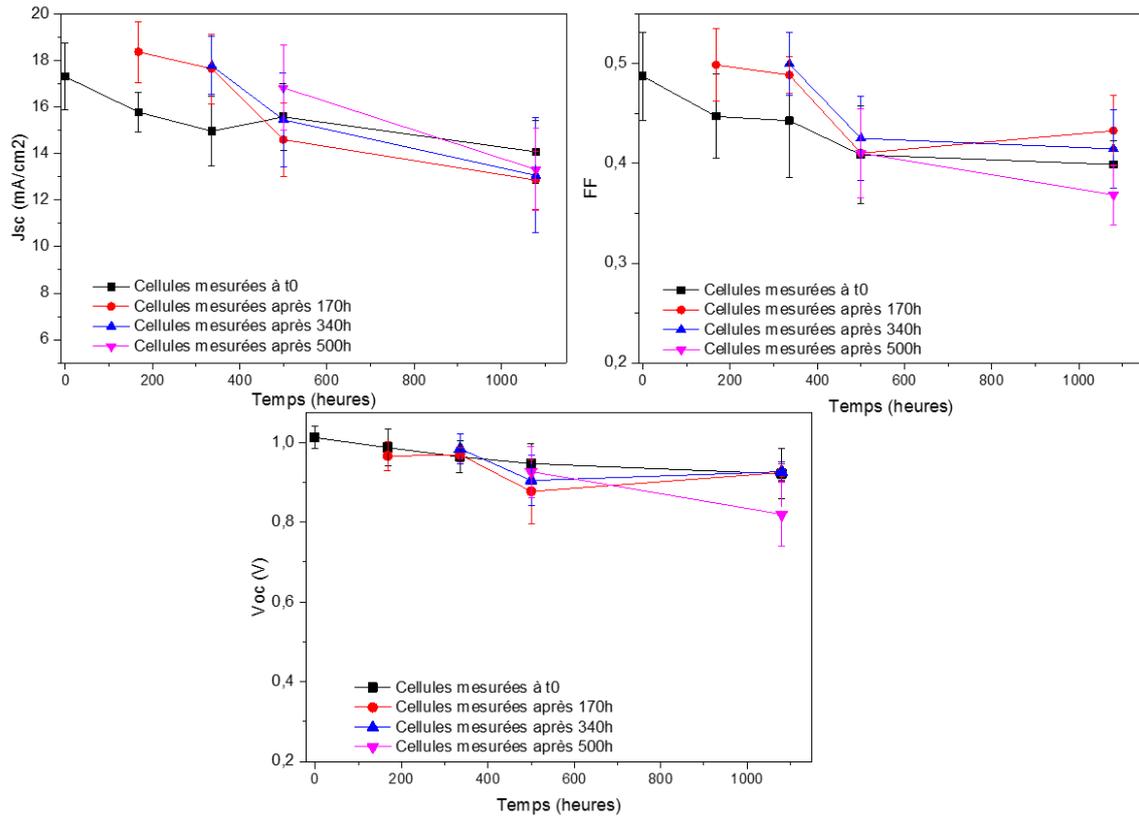


Figure 62. Evolution des J_{sc} , FF et V_{oc} des cellules stockées et mesurées à différents temps de stockage à l'obscurité et en atmosphère inerte dans des sachets thermoscellés

Nous pouvons donc en conclure que le cyclage a un impact négatif sur la stabilité dans les premiers temps de vieillissement. Cependant, cet effet n'est plus prédominant après 500 heures de stockage, le manque de stabilité de l'empilement semblant ensuite être prédominant.

Nous notons que ces mesures n'ont pas été faites sur le système à base de SnO_2 (1) $_{thq}$ vu que le cyclage s'est avéré non impactant pour ce système.

3.2.2 Stabilité des systèmes de référence sous illumination

Un des plus grands défis de la technologie à base de Pérovskite hybrides reste leur problème de stabilité vis-à-vis de l'oxygène, l'humidité, la température et l'illumination. Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la stabilité sous illumination des cellules solaires ainsi qu'à la stabilité du matériau pérovskite MAPI. Les cellules complètes ont été thermoscellées dans des sachets transparents en boîte à gants avant le lancement du vieillissement afin d'éliminer tout paramètre, autre que l'éclairement, pouvant causer la dégradation.

Nous avons étudié la stabilité des deux systèmes sous illumination continue (1 sun / 35°C) en effectuant des mesures électriques à différents temps de vieillissement. Les PCE normalisés des cellules en fonction du temps de vieillissement sont reportés dans la Figure 63.

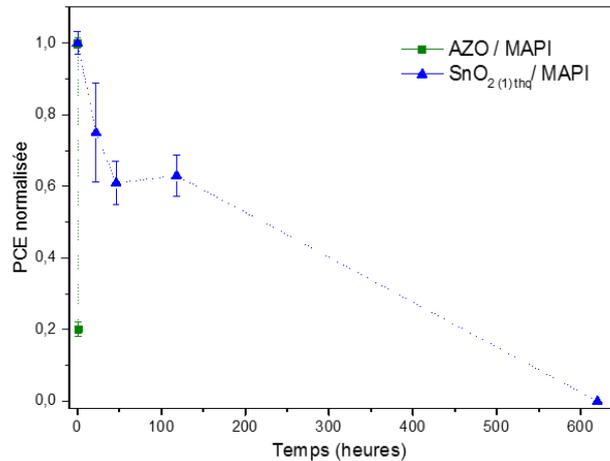


Figure 63. Variation des PCE des cellules en fonction du temps de vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C)

Ces résultats montrent que les dispositifs à base d'AZO subissent une dégradation très sévère après seulement une heure de vieillissement, avec une perte de 80 % du PCE initial après une heure sous illumination. Pour le système à base de SnO₂(1)_{thq}, les cellules présentent une perte de 35 % du PCE initial après 50 heures de vieillissement. Cette diminution reste stable jusqu'à 120 heures sous illumination. Après 600 heures, plus aucune cellule n'est fonctionnelle.

Cette perte très sévère de rendements pour les cellules à base d'AZO, et moins drastique pour les cellules à base de SnO₂(1)_{thq} peut avoir plusieurs origines : elle peut provenir de la dégradation de la MAPI, ainsi que de la dégradation des couches N ou P, et/ou des interfaces.

Dans le but de comprendre l'origine de l'instabilité des cellules, les empilements AZO / MAPI et SnO₂(1)_{thq} / MAPI ont été vieillis sous illumination continue en atmosphère inerte (en sachets transparents thermoscellés). La méthodologie utilisée sera présentée en détail dans le chapitre 5, ainsi que les résultats des caractérisations optiques, structurales et chimiques de ces empilements, afin d'étayer des hypothèses et conclusions permettant de définir les mécanismes de dégradation.

Conclusion Chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux systèmes de référence du laboratoire sur lesquels portent mes travaux. Dans ces systèmes, les deux couches N utilisées sont la couche AZO et la couche SnO₂ (1) traitée thermiquement. La nature de la couche N impacte de manière directe la cristallisation de la pérovskite. Il en résulte des temps de cristallisation très différents (1 minute sur AZO et 35 minutes sur SnO₂) et cela se traduit par une morphologie de la MAPI différente sur ces deux couches N. En effet, les tailles latérales de grains de la MAPI sur AZO sont beaucoup plus petites, de l'ordre de 150 nm contre 800 nm sur SnO₂ (1) thq. L'étude structurale par DRX a montré une cristallisation identique dans la phase tétragonale de la MAPI avec la présence de Pérovskite chlorée (MAPbCl₃) sur les deux systèmes. Cependant, dans le cas de l'AZO, du PbI₂ est également mis en évidence. Une étude détaillée des propriétés structurales des couches MAPI sera présentée au chapitre 4.

Les performances électriques initiales des deux systèmes sont différentes, de l'ordre de 7 % pour l'AZO contre 11,5 % pour le SnO₂ (1) thq. En effet, les cristallites de la MAPI sur AZO de plus petites tailles favorisent les phénomènes de recombinaison, ce qui se traduit par des valeurs de J_{sc} et FF moins élevés que pour le système sur SnO₂ (1) thq. De plus, la dispersion sur les rendements des dispositifs du système à base d'AZO est importante (écart-type élevé). Ceci est expliqué par la fenêtre de procédé très étroite sur ce système, le temps de recuit étant très court (1 minute) et difficilement contrôlable. Ce changement de couche N nous a permis d'améliorer le rendement et la reproductibilité des dispositifs à t₀, ainsi que pendant le stockage en atmosphère inerte et à l'obscurité.

Cependant, l'évaluation de la stabilité préliminaire des dispositifs de ces deux systèmes de référence sous illumination met en évidence une dégradation importante de ces systèmes, avec une dégradation plus sévère (< 1 heure) pour les cellules avec AZO. Afin de comprendre l'origine de cette forte instabilité, une étude détaillée des processus de vieillissement sera présentée dans le chapitre 5.

Chapitre IV. Etude de la formation de la MAPI et sa transition de phase

L'identification, évoquée au chapitre 3, de l'existence de mâcles se traduisant par une double texture $[hh0] / [00l]$ ainsi que de la présence de pérovskite chlorée MAPbCl_3 nous a conduits à réaliser une étude complète dans le but de comprendre l'origine de la (micro)structure de la couche active. Dans ce chapitre, une étude par DRX en température sera présentée. Son but est d'étudier l'évolution des différents types de domaines à l'approche de la transition de phase tétragonale / cubique. Les paramètres de maille sont comparés à ceux mesurés avec un échantillon de poudre de MAPI prise comme référence pour estimer le niveau de déformation du réseau de pérovskite. Par ailleurs, pour comprendre l'origine de la présence de MAPbCl_3 , nous avons effectué une étude détaillée in situ du processus de recuit afin d'identifier les intermédiaires réactionnels et le mécanisme de formation aboutissant à la formation de notre couche mince MAPI.

Toutes les études et analyses réalisées dans ce chapitre ont été menées sur le système de référence $\text{SnO}_2 (1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$. En effet, le temps de recuit sur le système AZO / MAPI étant d'une minute, il s'est avéré impossible d'étudier les mécanismes de formation sur ce système.

Les études présentées dans ce chapitre ont fait l'objet d'une collaboration avec Asma Medjahed, doctorante au CEA (DRF/IRIG), qui travaille sur la synthèse et la structure des matériaux pérovskites hybrides. Ces travaux font l'objet d'un article, «Unraveling the formation mechanism and ferroelastic behavior of MAPbI_3 perovskite thin films prepared in the presence of chloride », dans *Chemistry of Materials*.

4.1 Caractérisations structurales de la couche mince MAPI

Nous avons présenté dans le chapitre 2 les détails concernant les précurseurs utilisés et la préparation de la solution. L'utilisation du PbCl_2 a un impact positif sur la croissance et la morphologie des couches minces de MAPI, en augmentant la taille des cristallites [74] [63]. De plus, il a été démontré que l'utilisation de précurseur chloré améliore considérablement les propriétés électriques du matériau en augmentant la longueur de diffusion des électrons et la durée de vie des porteurs de charge [34]. Cependant, nous avons vu dans le chapitre 3, que le protocole de synthèse des couches actives induit la présence de pérovskite chlorée en plus de la MAPI. Dans cette partie nous allons présenter les résultats des caractérisations structurales des couches de MAPI fraîches.

Les protocoles de préparation et de dépôt de la solution ont été détaillés dans le chapitre 2. Pour ce système de référence $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}/\text{MAPI}$, les couches minces ont été caractérisées par MEB et par DRX. La Figure 64 (a) montre une coupe MEB de la couche mince MAPI, montrant une épaisseur de l'ordre de 300 nm.

Le diffractogramme $\theta / 2\theta$ de la Figure 64 (b) est caractérisé par la présence de pics associés aux réflexions (hh0) et (00l) de la phase tétragonale de MAPbI_3 . Les pics à $15,56^\circ$, $31,41^\circ$ et $47,91^\circ$ sont caractéristiques d'une phase cubique MAPbCl_3 texturée [h00]. Les mesures $\theta / 2\theta$ donnent accès aux distances inter-réticulaires le long de la direction perpendiculaire au plan de la couche. On en déduit : $a_{\text{perp}} = b_{\text{perp}} = 8,861 \text{ \AA}$ pour les domaines [hh0] et $c_{\text{perp}} = 12,628 \text{ \AA}$ pour les [00l].

L'analyse des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction montre que les domaines majoritaires orientés [110] ont une taille (ou longueur) perpendiculaire proche de 300 nm, ce qui correspond à l'épaisseur typique de la MAPI (cf. Figure 64(a)), alors que la même analyse pour les domaines [00l] conclut à une taille perpendiculaire plus petite, de l'ordre de 150 nm.

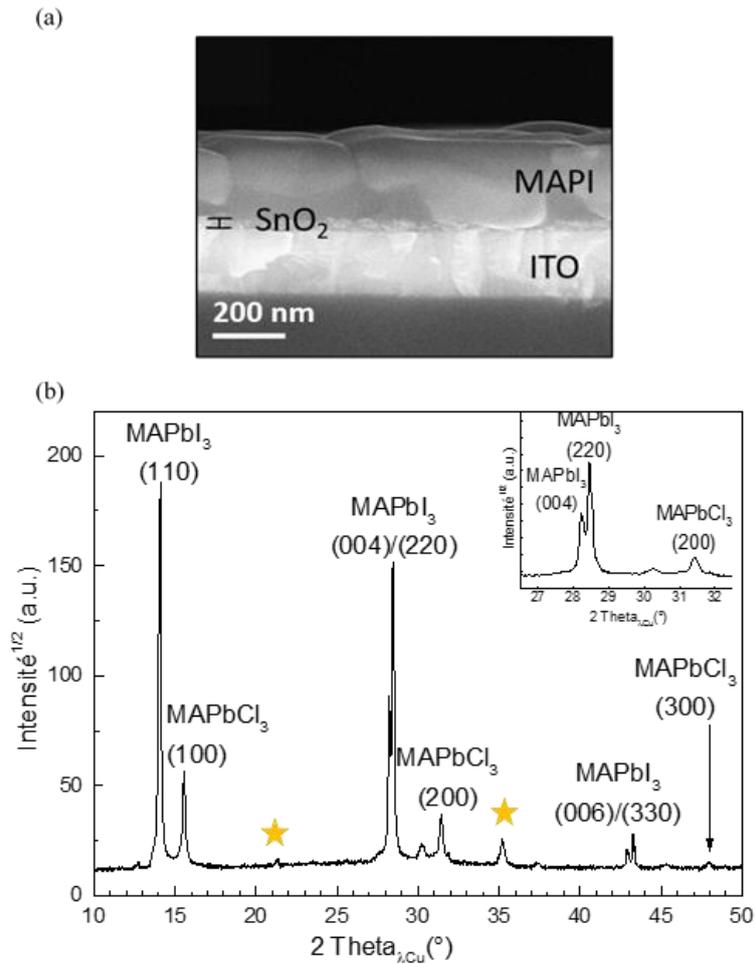


Figure 64. (a) Image MEB de la couche mince MAPI vue en coupe transversale indiquant une couche de 300 nm d'épaisseur. (b) Le diagramme de diffraction $\theta / 2\theta$ de la couche mince MAPI montrant la présence de pics de diffraction $(hh0)$ et $(00l)$ de MAPbI_3 et $(h00)$ de MAPbCl_3 . Les pics associés au substrat ITO sont désignés par l'étoile orange. En insert, le zoom souligne la présence de la double orientation $[h00] / [00l]$

La Figure 2 présente un scan ω (rocking curve) réalisé sur le pic MAPI (220). Sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 10° .

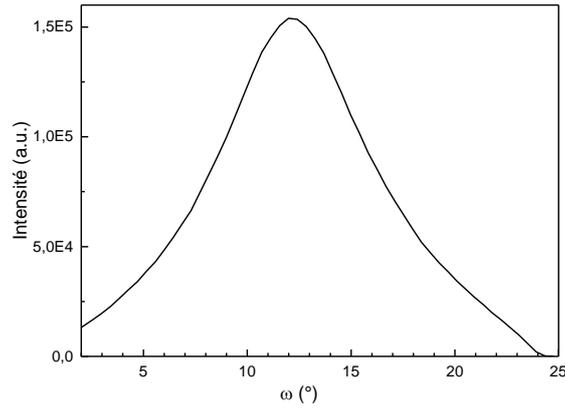


Figure 65. Mesure Rocking Curves au pic de diffraction MAPI (220)

4.2 Evolution structurale de la MAPI en fonction de la température

Afin d'étudier plus en détail le comportement des deux types de domaines présents dans le réseau mâclé de MAPI, nous avons effectué des mesures DRX sur les couches MAPI, déposée sur SnO₂ (1) thq (système de référence), en fonction de la température, entre la température ambiante et 100°C (température de recuit de la couche active du dispositif), et donc de part et d'autre de la transition de phase tétragonale – cubique, qui se situe vers 57°C [4].

Ces mesures en température ont été effectuées sur le diffractomètre (Panalytical Xpert) décrit dans le chapitre 2. Un flux d'azote baigne en continu la couche mince de MAPI tout au long de la mesure afin de minimiser la dégradation liée à l'exposition à l'air ambiant.

4.2.1 Evolution des deux populations de domaines en fonction de la température

La maille tétragonale est définie de sorte qu'un côté est la diagonale de la face (a, b) de la maille cubique et qu'elle est doublée dans la direction [001] (voir Figure 66). Par conséquent, pour faciliter la comparaison entre les phases cubique et tétragonale, les paramètres de maille pseudo-cubiques a_T^c et c_T^c ont été définis à partir des paramètres de la maille tétragonale a_T , c_T comme suit : $a_T^c = a_T / \sqrt{2}$ et $c_T^c = c_T / 2$. Le calcul des paramètres de maille est explicité dans le chapitre 2.

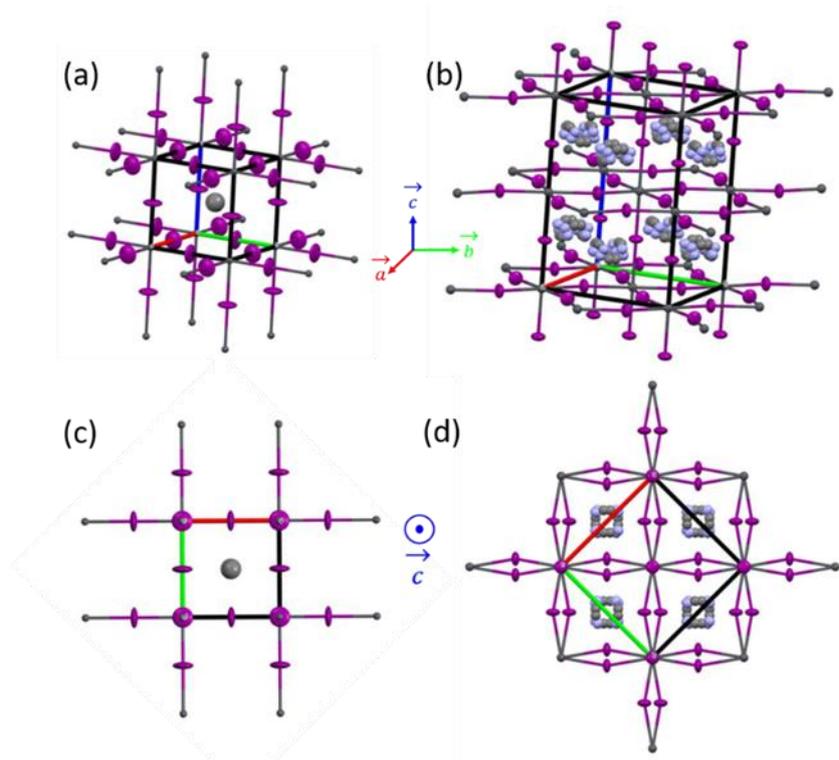


Figure 66. Représentation de la structure cubique (a et c) et tétragonale (b et d) de la MAPI. (c) et (d) montre la relation entre les deux mailles : $a_T \sim \sqrt{2} a_c$ et $c_T \sim 2 a_c$

La couche mince de MAPI exposée à un flux continu d'azote est chauffée de la température ambiante à 100°C par pas de 3 degrés. Pour chaque température de mesure, après 5 minutes de thermalisation un scan $\theta / 2\theta$ d'une durée de 12 minutes est enregistré. L'ensemble des mesures est présenté à la Figure 67 ci-dessous.

Nous pouvons remarquer qu'à partir de 49°C, les 2 pics des familles (hh0) et (00l) observées convergent en un seul pic, indiquant ainsi la transition de la phase tétragonale vers la phase cubique. Cette température est bien inférieure à celle observée pour la poudre MAPI qui est à environ 57°C.

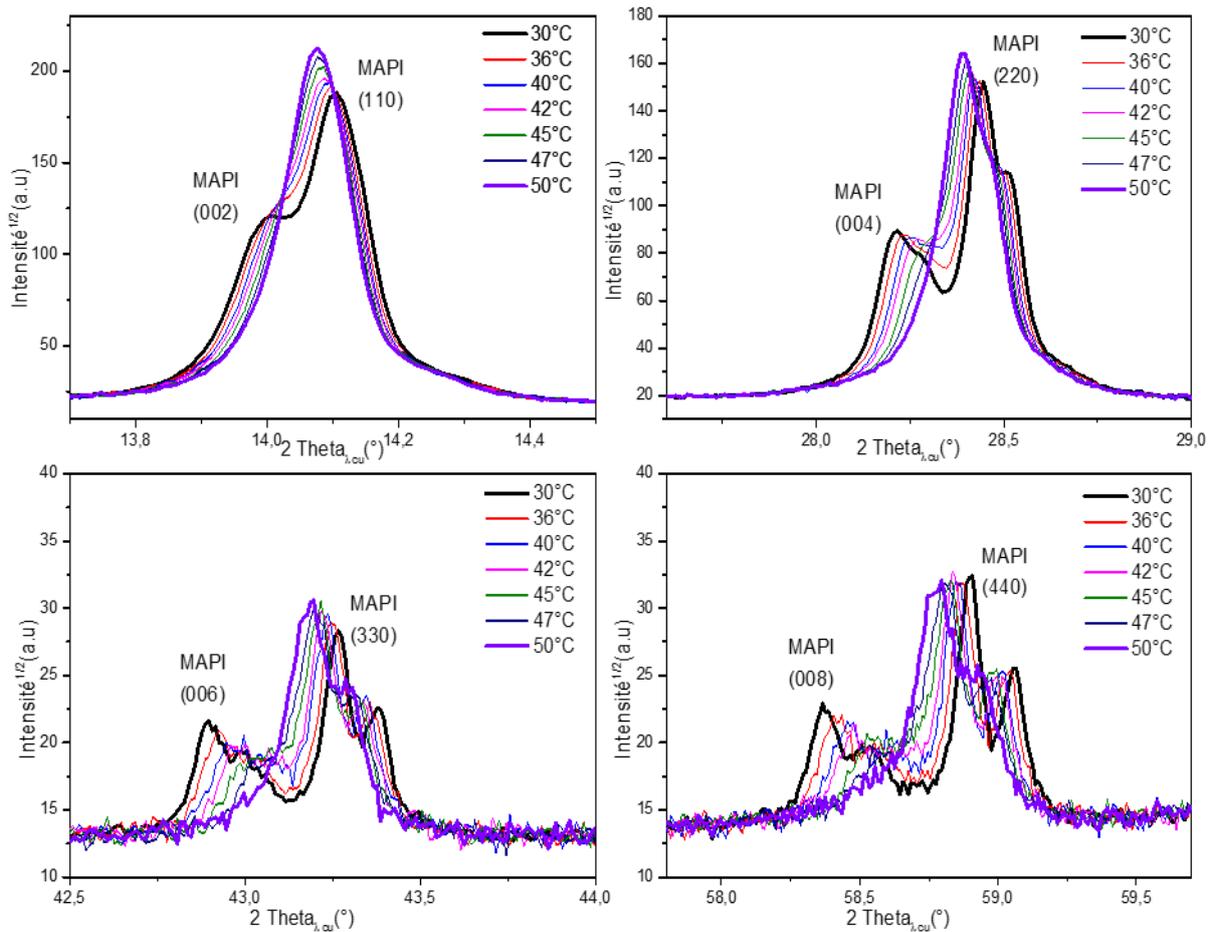


Figure 67. Diagramme de diffraction $\theta / 2\theta$ des 4 ordres de la MAPI en fonction de la température. A l'approche de la transition de phase tétragonale / cubique les pics $(hh0)$ et $(00l)$ de la structure tétragonale convergent pour ne plus donner qu'un seul pic $(h00)$ dans la phase cubique.

4.2.2 Dégradation de la MAPI et retour à température ambiante

Nous avons observé une dégradation de la phase MAPI au cours de la mesure avec apparition de PbI_2 de structure hexagonale ayant un pic de diffraction caractéristique à $12,6^\circ$ comme illustré sur la Figure 68.

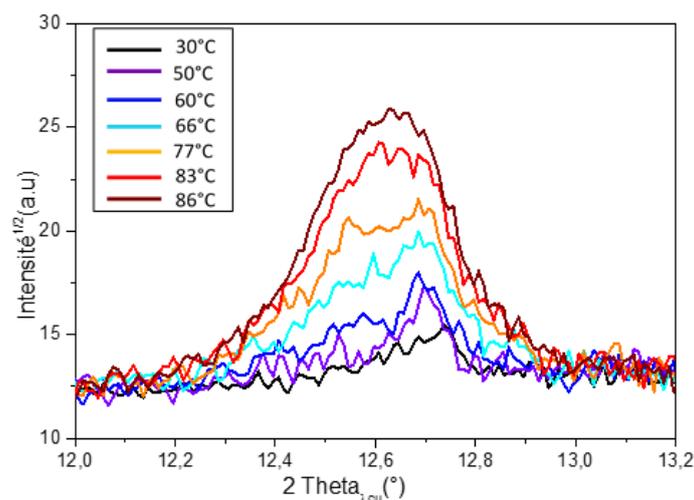


Figure 68. Pic de diffraction associé à la présence de PbI_2 de structure hexagonale résultant de la dégradation de la phase MAPI

Parallèlement à la formation du PbI_2 hexagonal, des pics apparaissent à $2\theta = 28,3^\circ$ et $42,9^\circ$, à des positions très proches de celles des pics (002) et (004) de la MAPI, compliquant notablement l'étude. Ces pics sont possiblement associés à la formation de PbI_2 de structure rhomboédrique.

Pour cette raison, nous avons veillé à enregistrer la mesure de DRX sur un domaine suffisamment large en 2θ permettant de suivre le 3ème ordre de la MAPI pour vérifier la présence ou l'absence de double orientation. Les températures auxquelles apparaissent les différentes phases de PbI_2 peuvent varier en fonction des conditions expérimentales. En effet, les mesures en température ne sont pas effectuées en atmosphère inerte et le fait d'avoir juste un flux d'azote sur l'échantillon n'était pas très favorable et a accéléré la dégradation en PbI_2 .

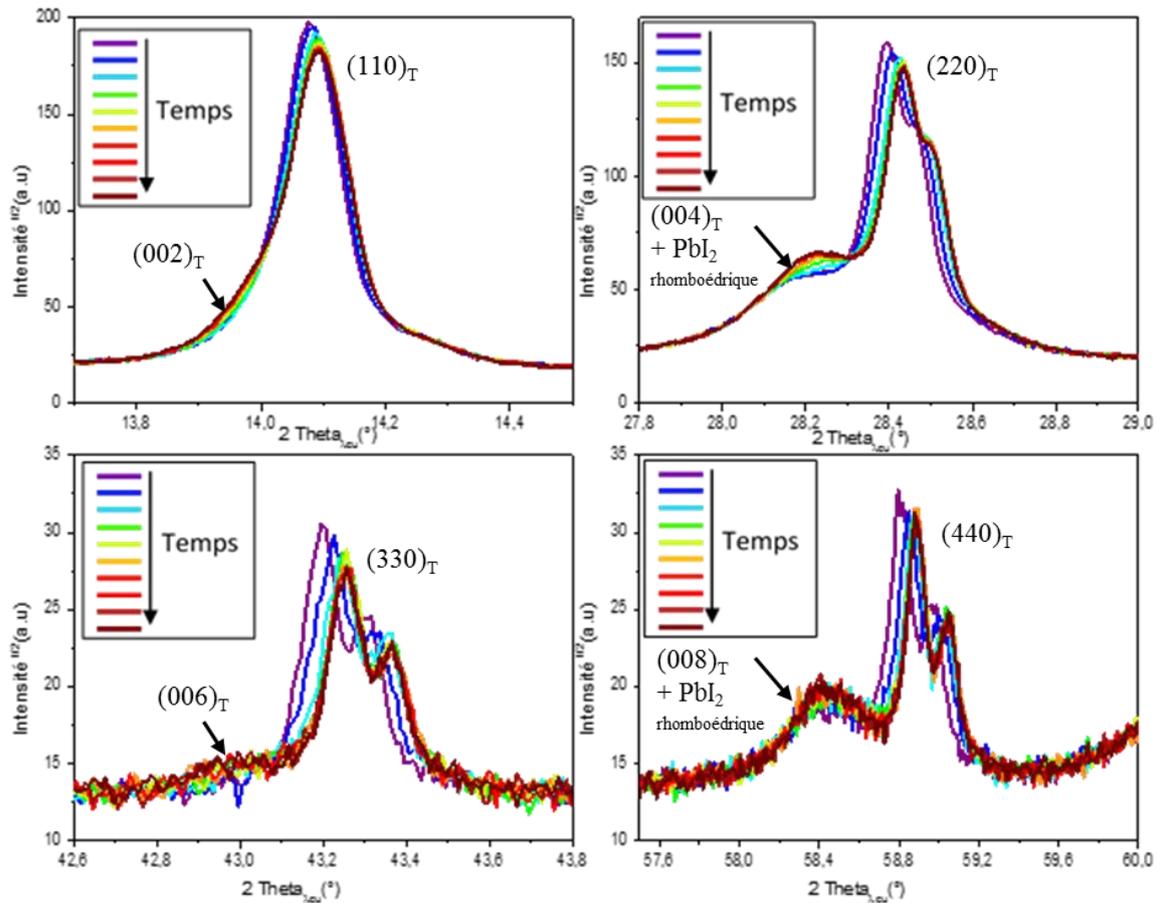


Figure 69. Diagrammes de diffraction $\theta / 2\theta$ des 4 ordres de la MAPI enregistrés sans stabilisation en température pendant le retour à température ambiante (de 80°C à RT). Chaque scan dure 12 minutes.

Nous pouvons noter tout d'abord le faible décalage des pics entre la température 80°C et la température ambiante 30°C. De plus, d'après la Figure 69, à partir du 4^{ème} scan nous notons le dédoublement des pics du 1^{er} et 3^{ème} ordre, en plus de celui des 2^{ème} et 4^{ème} lié à la présence du PbI₂ rhomboédrique. Cela indique que la MAPI a retrouvé une structure tétragonale avec la double texture [001] / [hh0].

Néanmoins, les intensités relatives des pics associés aux deux orientations sont différentes de celles observées avant la montée en température, le pic [001] étant beaucoup plus faible. La structure pérovskite est connue pour être fréquemment associée à des propriétés ferroïques remarquables (ferromagnétisme, ferroélectricité ou ferroélasticité). La transition de phase tétragonale / cubique de la MAPI est ferroélastique, induisant dans la phase tétragonale, par mûchage, l'apparition de domaines d'orientations différentes. De tels domaines ont été observés par exemple par Rothmann et al, [132] par microscopie en transmission.

Un matériau cristallin est dit ferroélastique s'il possède plusieurs états stables énergétiquement équivalents et dont le passage d'un état stable à un autre est possible par application d'une contrainte extérieure. Dans le cas de la MAPI, le processus de recuit s'effectue à 100°C, donc dans la phase cubique en partant d'une symétrie $a = b = c$ (Figure 70).

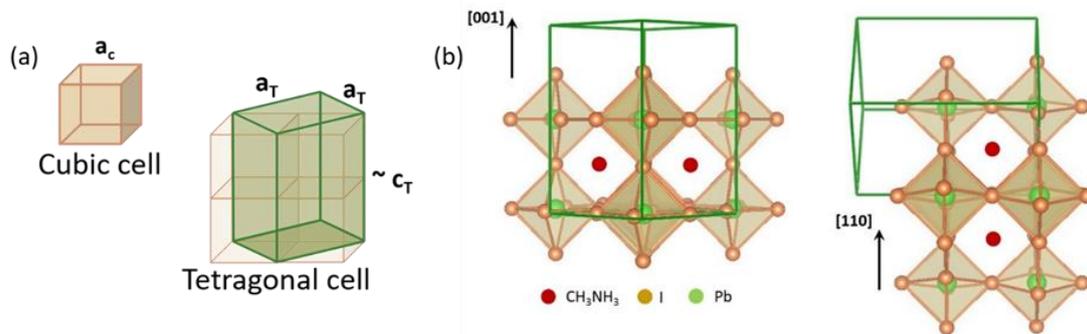


Figure 70. (a) Représentation des structures cubique et tétragonale de la MAPI, (b) Représentation de la maille de MAPbI₃ tétragonale : inclinaison des octaèdres dans les deux directions [110] et [001].

Lors de la transition de phase cubique / tétragonale ($a = b \neq c$), la direction [100] de la phase cubique peut se transformer aussi bien en direction tétragonale [110] que [001]. L'existence de contraintes induites par l'interaction avec le substrat peut privilégier l'une ou l'autre des orientations. A titre d'exemple, la répétition de mesures DRX réalisées sur le même échantillon a montré une évolution des intensités des pics [hh0] et [00l] entre les scans, comme montré à la Figure 71, traduisant la conversion de domaines [00l] en [hh0].

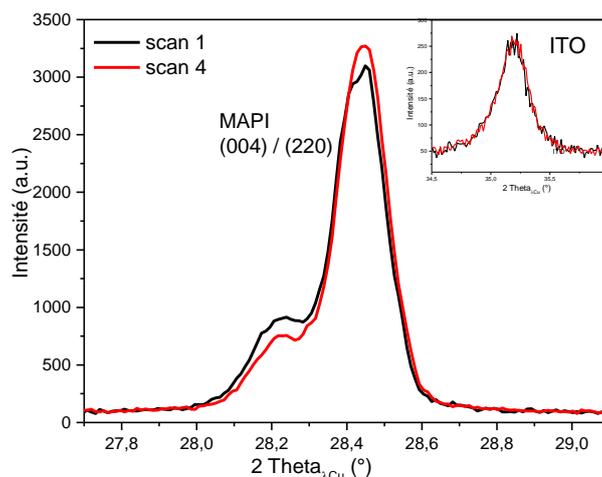


Figure 71. Scan 1 et 4 des mesures DRX effectuées sur le même échantillon illustrant la transformation de domaine [00l] en [hh0] sous faisceau rayons X. L'intensité du pic de substrat ITO, présenté en insert, reste identique entre le scan 1 et 4

4.2.3 Evolution des paramètres de maille en fonction de la température

Le principe du calcul des paramètres de mailles a été présenté au chapitre 2. La Figure 72 montre l'évolution en fonction de la température des paramètres de maille tétragonaux a_T (associé aux domaines texturés [hh0]) et c_T (associé aux domaines texturés [00l]), ainsi que du paramètre de maille cubique a_c .

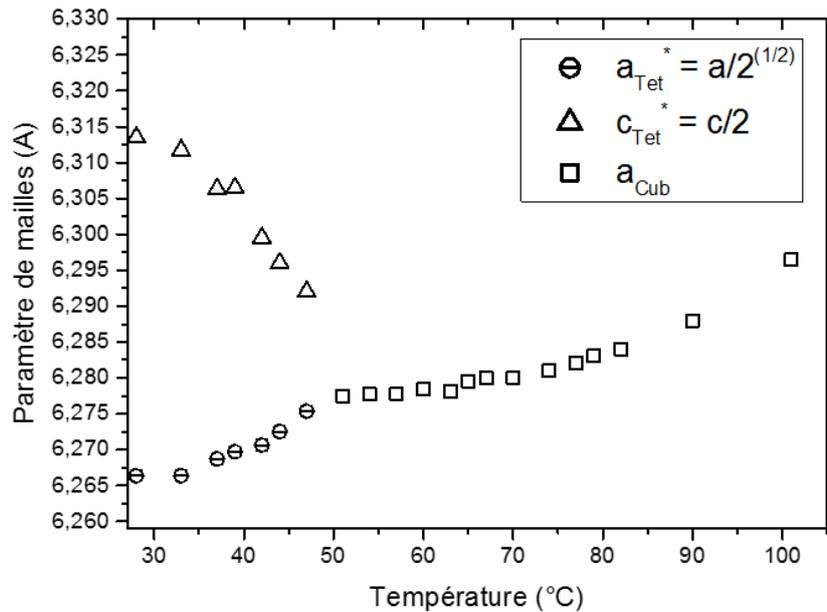


Figure 72. Evolution des paramètres de maille de la MAPI couche mince en fonction de la température

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le mentionner la température de la transition de phase structurale est proche de 49°C, notablement inférieure à la valeur communément observée pour ce composé, voisine de 57°C [41]; il en va de même pour les paramètres de maille. Dans le but de quantifier ces différences nous avons synthétisé de la MAPI sous forme de poudre qui sera considérée comme référence.

4.2.4 Comparaison de la MAPI couche mince et poudre

4.2.4.1 Caractérisation de la poudre MAPI et étude de sa dilatation thermique

Dans le but de disposer d'un matériau de référence, nous avons synthétisé de la MAPI sous forme de poudre (synthèse détaillée dans le chapitre 2, partie 2.1.4). Le diffractogramme obtenu

avec cette poudre est présenté Figure 73. On observe les pics attendus pour la phase MAPI tétragonale polycristalline.

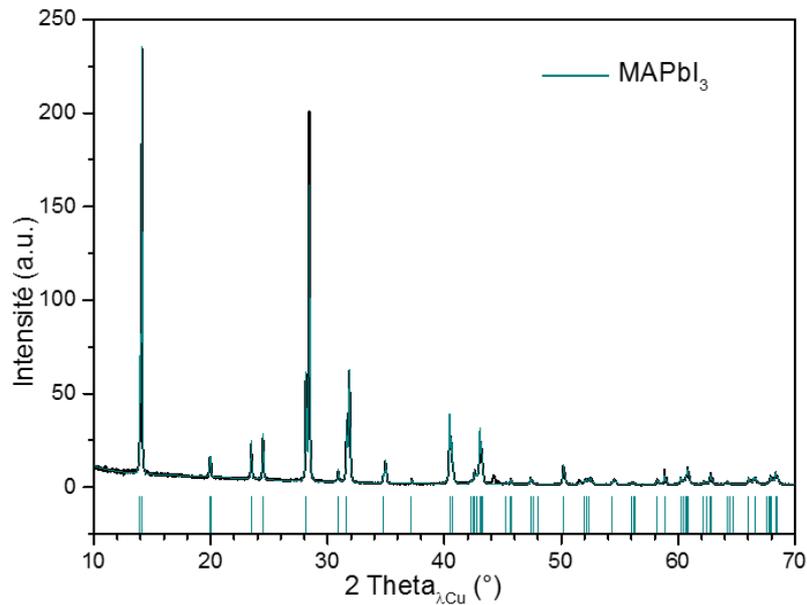


Figure 73. Diagramme DRX de la poudre MAPI utilisée comme référence. La courbe verte représente le résultat de l'affinement de Le Bail du diffractogramme sur poudre confirmant la structure MAPI tétragonale à la température ambiante, avec $a = 8,873 (\pm 0,002) \text{ \AA}$ et $c = 12,662 (\pm 0,004) \text{ \AA}$

Les valeurs des paramètres de maille à température ambiante déterminées pour la MAPI poudre de référence nommée pour la suite « bulk » sont $a_{\text{bulk}} = b_{\text{bulk}} = 8,873 \text{ \AA} (\pm 0,002)$ et $c_{\text{bulk}} = 12,662 \text{ \AA} (\pm 0,004)$. Ces valeurs sont en bon accord avec la littérature.

Après avoir synthétisé et caractérisé la poudre MAPI par DRX, nous avons effectué une étude en température. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température est présentée à la Figure 74.

La température de transition de phase de la MAPI voisine de 57°C , est en accord avec celle rapportée dans la littérature. Nous avons calculé les valeurs du coefficient thermique :

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

qui dépendent très peu de la température ainsi que de la phase, cubique ou tétragonale, $\alpha_v = 1,14 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur est inférieure mais du même ordre de grandeur que celle obtenue par Jacobsson et al. ($1,57 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

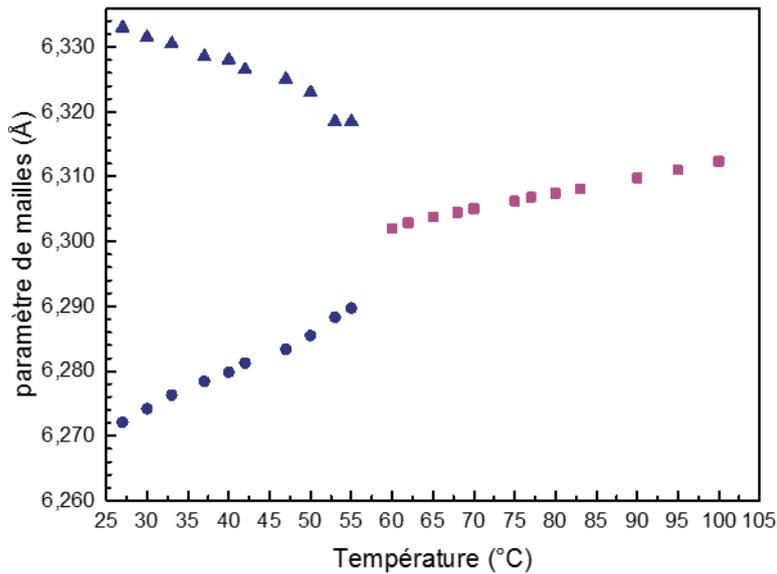


Figure 74. Evolution des paramètres de maille lors du chauffage de l'échantillon de poudre $MAPbI_3$ pris comme référence. Les paramètres de maille ont été obtenus par affinement de Le Bail

Il est important de noter que le facteur de dilatation thermique de la pérovskite est très élevé par rapport à d'autres matériaux semiconducteurs utilisés en cellules solaires, comme le CIGS ($\alpha_V = 2,7 \times 10^{-5}K^{-1}$) et le CdTe ($\alpha_V = 1,4 \times 10^{-5}K^{-1}$), mais également par rapport à l'ITO ou au verre ($\alpha_V = 0,85 \times 10^{-5}K^{-1}$ et $0,37 \times 10^{-5}K^{-1}$ respectivement).

4.2.4.2 Comparaison de l'évolution des paramètres de mailles de la MAPI couche mince et de la MAPI poudre

La Figure 75 représente l'évolution des paramètres de maille de (a) la poudre et (b) la couche mince en fonction de la température. Comme nous l'avons déjà souligné, on remarque l'important décalage de la température de transition de phase entre la poudre ($\sim 57^\circ C$) et la couche mince MAPI ($\sim 49^\circ C$). De plus, les valeurs de paramètres de maille sont systématiquement inférieures dans le cas de la couche mince, mettant en évidence l'existence de déformation en compression du réseau MAPI dans la couche mince.

Compte tenu de l'important décalage dans les températures de transition de phase de la couche mince et de la poudre, nous avons fait le choix de calculer la déformation en considérant les paramètres de maille de la couche mince et de la poudre pour une même valeur de la température réduite définie ainsi :

$$Tréduite = \frac{T - T_t}{T_t}$$

avec T la température de mesure et T_t la température de transition cubique / tétragonale, les températures étant exprimées en Kelvin. Ainsi nous pouvons comparer les paramètres de maille de la MAPI couche mince et de la MAPI poudre qui sont à la même distance (ou écart) des deux températures de transition de phase (50°C pour les couches mince et 57°C pour la poudre). Les résultats sont présentés à la Figure 75.

Les couleurs de la Figure 75 (d) indiquent le pourcentage de déformation le long de la direction perpendiculaire de la couche de MAPI, défini comme suit :

$$\varepsilon = \frac{d - d_{bulk}}{d_{bulk}}$$

où d est la distance inter-réticulaire de la couche mince MAPI et d_{bulk} celle de la poudre MAPI.

Dans la phase tétragonale, la déformation dans la direction [hh0] augmente de 0,05% à température ambiante jusqu'à 0,15% à 45°C ; cette déformation est sensiblement plus élevée dans la direction [00l], atteignant 0,45% à 45°C. La déformation reste importante dans la phase cubique, avec des valeurs de l'ordre de 0,35 à 0,40%.

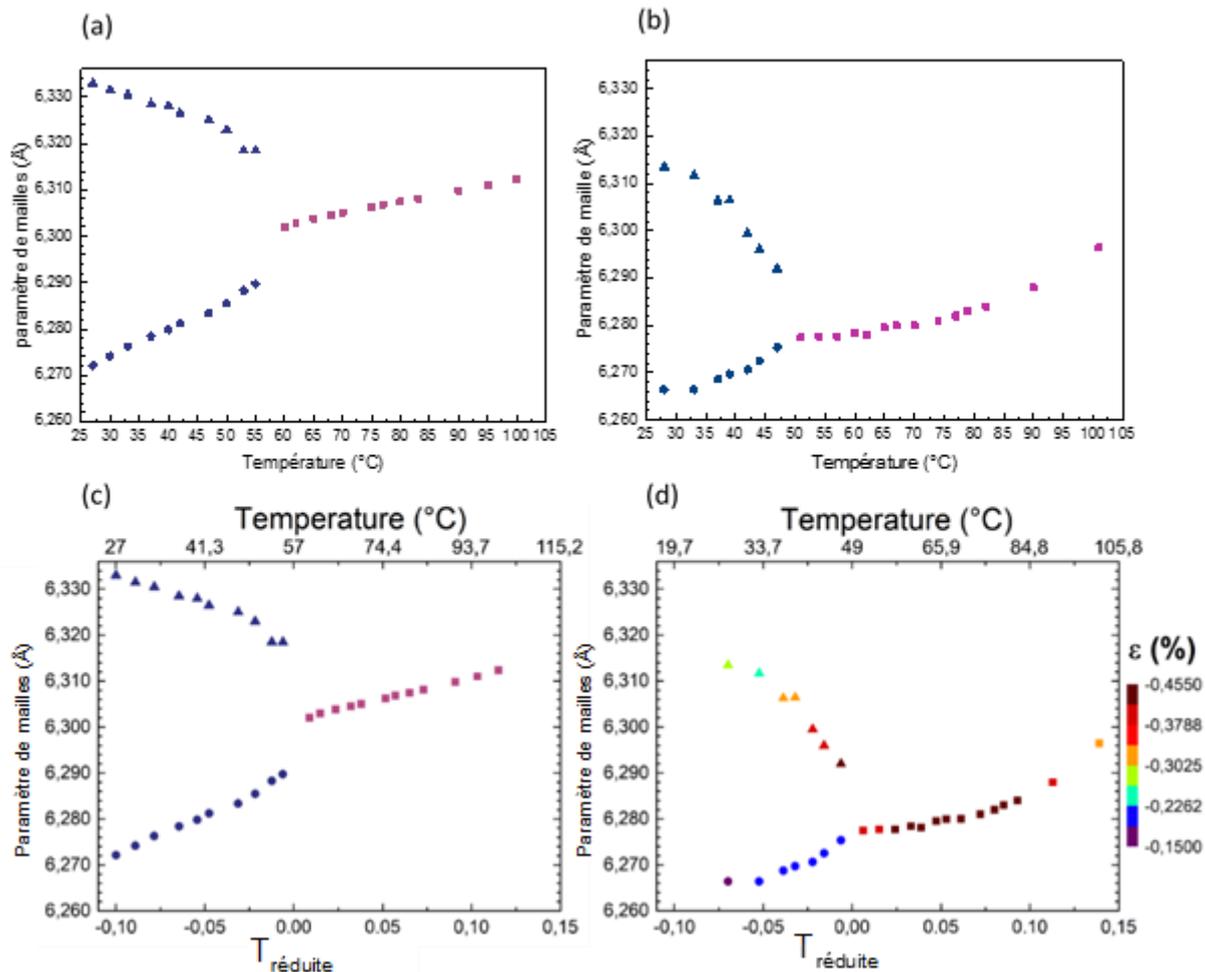


Figure 75. Evolution des paramètres de maille (a) et (c) de la poudre et (b) et (d) de la couche mince MAPI lors du chauffage. L'échelle de couleur représente la déformation du réseau MAPI calculée par rapport à la poudre considérée comme MAPbI_3 de référence

Comme mentionné précédemment, les scan $\theta / 2\theta$ donnent uniquement accès au paramètre de maille « perpendiculaire ». Les paramètres de maille dans le plan sont accessibles en mesurant des cartes d'espace réciproques (RSM) autour de réflexions asymétriques.

Nous avons mesuré une carte (ω , 2θ) d'espace réciproque (RSM) autour des réflexions (354) et (138) associées respectivement aux orientations [hh0] et [00l] des macles observés. Les valeurs de paramètres de maille calculées pour l'orientation [hh0] sont égales à $a = 8,859$ (5) Å et $c = 12,66$ (1) Å et pour l'orientation [00l], $a = 8,87$ (1) Å et $c = 12,636$ (5) Å.

Il est à noter que notamment du fait de la faible intensité des réflexions asymétriques la détermination des paramètres de maille dans le plan est moins précise que celle du paramètre perpendiculaire. Toutefois la comparaison des différents paramètres de maille rassemblés dans

le Tableau 6 permet de conclure que la déformation est plus importante le long de la normale au plan de la couche que dans le plan.

Poudre	a = 8.873(2)	8.873(2)
Couche mince : [hh0]	a = 8.859(5)	c = 12.66(1)
[00l]	a = 8.87(1)	c = 12.636(5)

Tableau 6. Paramètres de maille de la poudre MAPI et de la couche mince MAPI

Dans cette partie, nous avons estimé le taux de déformation présent dans la couche mince MAPI entre la température ambiante et 100°C en comparant les paramètres de mailles à ceux de la poudre prise comme référence. Cette présence de déformation implique l'existence de contraintes dans la couche.

De telles contraintes ont déjà été observées, par exemple par Zhao et al. qui attribuent leur origine à la différence de coefficient de dilatation thermique entre la MAPI et le substrat (verre / ITO) durant le processus de recuit [133]. Toutefois les taux de déformation calculés pour nos couches minces sont bien plus élevés que ceux calculés par Zhao et son équipe, qui est de l'ordre de 0,2%. Cela implique que ces contraintes dans nos couches minces sont pilotées par d'autres paramètres que nous allons mettre en évidence dans la suite de ce chapitre.

4.2.5 Effet du substrat sur la transition de phase de la MAPI

Dans le but d'étudier l'effet du substrat sur la température de transition de phase et de l'évolution des paramètres de mailles de la MAPI, nous avons déposé la solution des précurseurs sur un substrat verre / ITO / TiO₂. La couche de TiO₂ compacte de 60–80 nm d'épaisseur a été déposée par spin coating sur verre/ITO à partir d'une solution de 0,65 mL d'isopropoxyde de Ti (IV) (99,999%) et 0,38 mL d'acétylacétone (99,5%) dans 5 mL d'éthanol anhydre. La couche a été recuite à 500°C pendant 30 min. Les conditions de préparation de la solution, de dépôt et de recuit de la couche MAPI sur TiO₂ sont les mêmes que sur SnO₂.

La même étude de l'évolution des paramètres de maille de la MAPI sur TiO₂ en fonction de la température a été conduite et les résultats sont présentés à la

Figure 76. Nous pouvons remarquer que la même tendance est observée avec les deux substrats : température de transition structurale et valeurs des paramètres de maille perpendiculaires inférieures à celles observée avec la poudre, dilatation thermique faible par

rapport à la poudre notamment dans la phase cubique. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que les contraintes observées sont propres à la couche MAPI, et non pas dues à la nature de la couche N en-dessous.

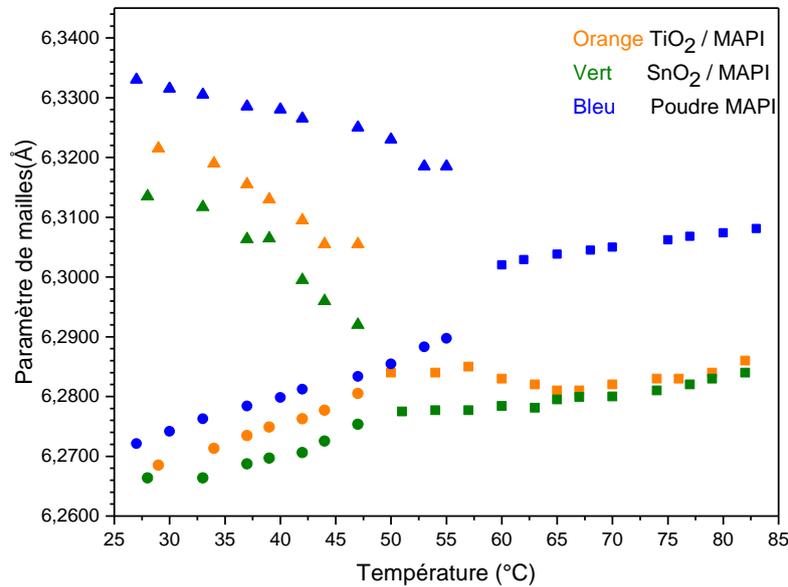


Figure 76. Evolution des paramètres de maille de la couche mince MAPI lors du chauffage sur couche SnO₂ (orange), TiO₂ (vert) et la poudre (bleu)

Nous avons vu dans ce qui précède que la couche mince MAPI présente plusieurs particularités, notamment la présence de pérovskite chlorée MAPbCl₃ et la présence de macles induisant 2 textures : [hh0] et [00l]. De plus, le comportement de la couche mince en température a révélé une dilatation thermique plus faible que celle de la poudre dans les mêmes conditions d'expérimentation. Ceci est observé quel que soit le substrat utilisé (Verre / ITO/ SnO₂ ou Verre / FTO / TiO₂).

4.3 Etude du mécanisme de formation de la MAPI

Dans le but de comprendre l'origine de ce comportement, nous avons décidé de suivre par DRX toutes les étapes de formation de la couche mince de MAPI. Dans cette partie, une étude détaillée du mécanisme de formation de la MAPI, l'état initial avant recuit, les intermédiaires réactionnels ainsi que les différentes étapes de formation de la MAPI seront présentées. Finalement, une relation entre le processus de formation de la MAPI et sa structure après recuit sera établie. L'intégralité de cette étude a été réalisée avec le système de référence MAPI sur

SnO₂ (1)_{thq}. Les mesures DRX sont effectuées sur le diffractomètre Rigaku SmartLab décrit dans le chapitre 2.

4.3.1 Caractérisations de la couche mince sans recuit et du précipité en solution

Dans le but de comprendre la composition de la couche avant recuit, nous avons effectué un scan $\theta/2\theta$ juste après le dépôt de la solution des précurseurs MAI et PbCl₂. Cette couche non recuite présente une forte instabilité à l'air, et change de couleur du jaune (juste après spin coating) au marron gris après exposition quelques secondes à l'air ambiant. Pour cette raison, la couche déposée a été thermoscéllée dans un sachet aluminisé en boîte à gant après le dépôt par spin coating, et le sachet thermoscéllée est ouvert avant la mesure tout en maintenant un flux d'azote sur l'échantillon tout au long de la mesure.

Le scan $\theta / 2\theta$ de la Figure 77 met en évidence des pics dont les positions correspondent aux positions attendues pour les pics de diffraction de MAPbCl₃ cubique (h00), indiquant ainsi la présence de pérovskite texturée avec un paramètre de maille $a = 5,66 (1) \text{ \AA}$. La Rocking Curve mesurée à l'angle 2θ correspondant au pic MAPbCl₃ (200) a une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 7 degrés.

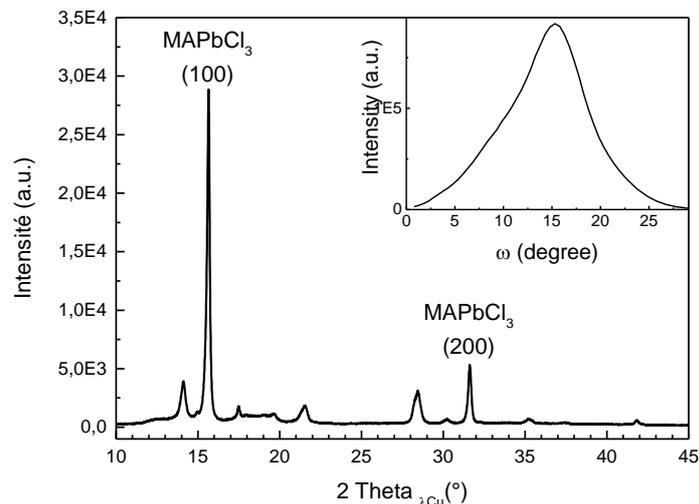


Figure 77. Mesure DRX d'un film mince MAPI après dépôt de la solution précurseur et avant le recuit. En insert, rocking curve mesurée sur le pic MAPbCl₃ (200).

Afin de déterminer à quel stade se forme la pérovskite chlorée, nous avons centrifugé la solution turbide obtenue après mélange des précurseurs MAI et PbCl₂ dans du DMF (préparation de la

solution décrite dans le chapitre 2.1.2). Le précipité obtenu a ensuite été caractérisé par DRX. Les données sont présentées sur la Figure 78. La phase majoritaire associée à un ensemble de pics ayant des largeurs à mi-hauteur identiques, a été identifiée comme étant la phase cubique MAPbCl_3 avec une valeur affinée du paramètre de maille $a = 5,684 \text{ \AA}$, en accord avec la littérature. Les phases cristallines associées aux pics supplémentaires n'ont pas pu être identifiées, mais il est important de noter que nous n'avons aucune indication de la présence de la phase intermédiaire à base de chlore mise en évidence par Stone et al. [134] ni d'aucun des précurseurs utilisés lors de la synthèse.

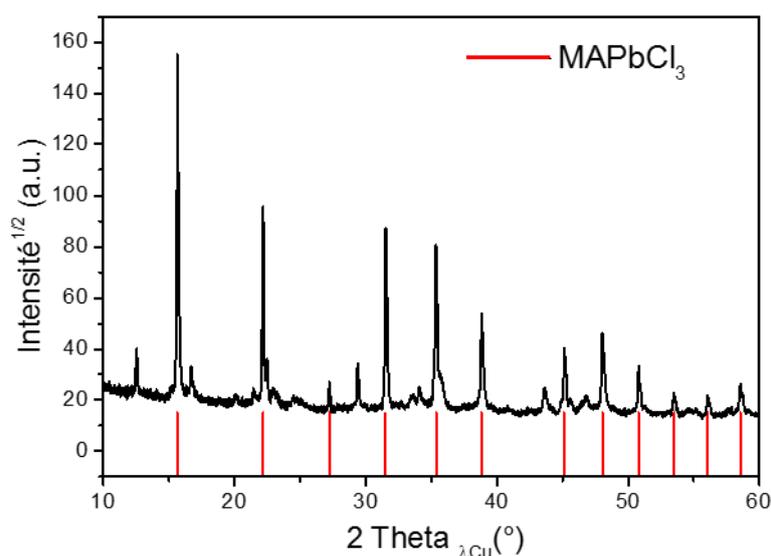


Figure 78. Diagramme DRX de la poudre obtenue après centrifugation de la solution de précurseur. Les tirets rouges indiquent les pics attendus de la MAPbCl_3

4.3.2 Etude in situ du processus de formation de la MAPI couche mince

4.3.2.1 Etude DRX in situ

Afin de comprendre les étapes de formation des différentes pérovskites présentes à t_0 (MAPI et MAPbCl_3), nous avons étudié le processus de formation de la phase MAPI en réalisant une étude DRX in situ du processus de recuit à 100°C . Pour cela, la couche mince obtenue juste après dépôt sans recuit, est placée sur le porte échantillon dans une atmosphère inerte (flux d'azote continu) afin d'éviter toute dégradation possible à l'air ambiant. Les mesures ont été effectuées toutes les 10 minutes. Le diffractogramme de la Figure 79 présente l'évolution du signal de diffraction dans la gamme d'angle de 12° à 17° , au cours du processus de recuit à 100°C , (température supérieure à celle de la transition de phase tétragonale-cubique). Les trois

pics observés proches de $12,7^\circ$, $14,1^\circ$ et $15,6^\circ$ correspondent respectivement à PbI_2 hexagonal (002), MAPI cubique (100) et MAPbCl_3 cubique (100). De manière qualitative, il est notable que la quantité de MAPbCl_3 dans le film diminue en faveur de MAPI qui se forme. En accord avec Schorr et Pellet [135], il n'y a aucune indication de la formation d'une solution solide de la forme $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{(1-x)}$. Ensuite, à un certain stade du processus, le PbI_2 apparaît avant que MAPbCl_3 ne soit entièrement transformée par substitution ionique.

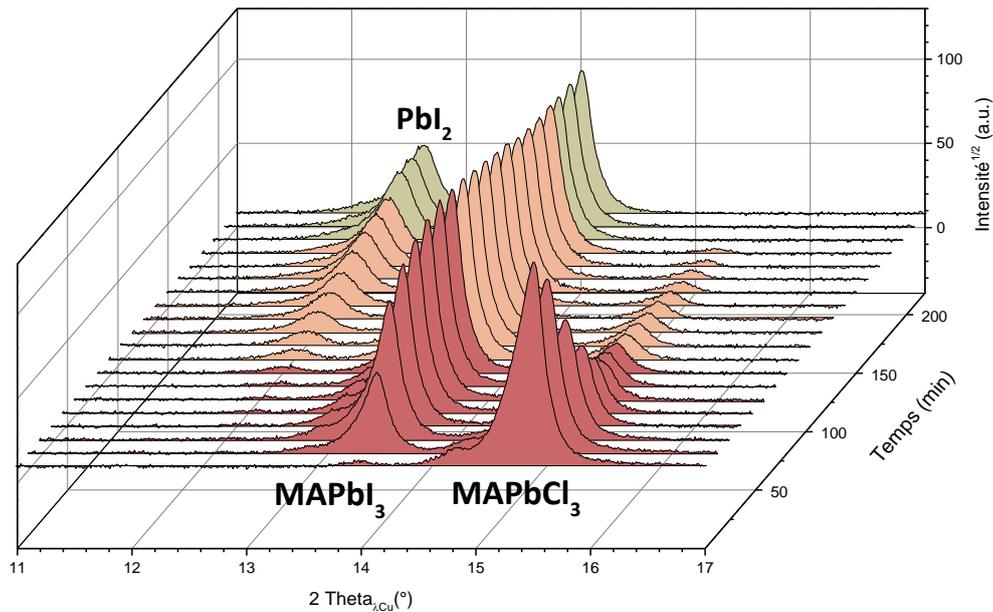


Figure 79. Diffractogrammes mesurés avec la couche mince après dépôt de la solution, au cours du recuit à 100°C . Le premier scan correspond à la première mesure enregistrée à température ambiante et montre uniquement la présence de MAPbCl_3 . Au cours du recuit à 100°C , l'évolution des diagrammes met en évidence l'augmentation du pic de MAPI (100) et la diminution du pic de MAPbCl_3 (100) au cours du temps (rouge). Dans une seconde phase du processus de recuit, le PbI_2 apparaît (rose). La dernière phase est caractérisée par l'absence de MAPbCl_3 , entièrement converti en MAPbI_3 (vert). Chaque scan dure 10 min.

4.3.2.2 Evolution de MAPbCl_3 , MAPI et PbI_2

La Figure 80 présente l'évolution des intensités intégrées (l'aire des pics) et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) au cours du processus de recuit à 100°C . En se basant sur les aires des pics, trois étapes (ou phases) peuvent être distinguées en considérant ces évolutions : Phase (I) durant laquelle la MAPI commence à se former dès les premières minutes, tandis que MAPbCl_3 disparaît lentement.

La Phase (II) après environ 80 minutes de recuit, la quantité de MAPI diminue toujours mais en même temps nous observons l'apparition et l'augmentation de la phase de dégradation PbI_2 qui coexiste avec les deux phases de pérovskite.

La phase (III) après environ 180 minutes, durant laquelle la $MAPbCl_3$ a totalement disparu. Pour cette dernière étape, il est notable que les quantités des deux phases MAPI et PbI_2 restent inchangées et se stabilisent (l'aire du pic constant) une fois que la $MAPbCl_3$ a disparu, et restent constantes jusqu'à la fin du recuit.

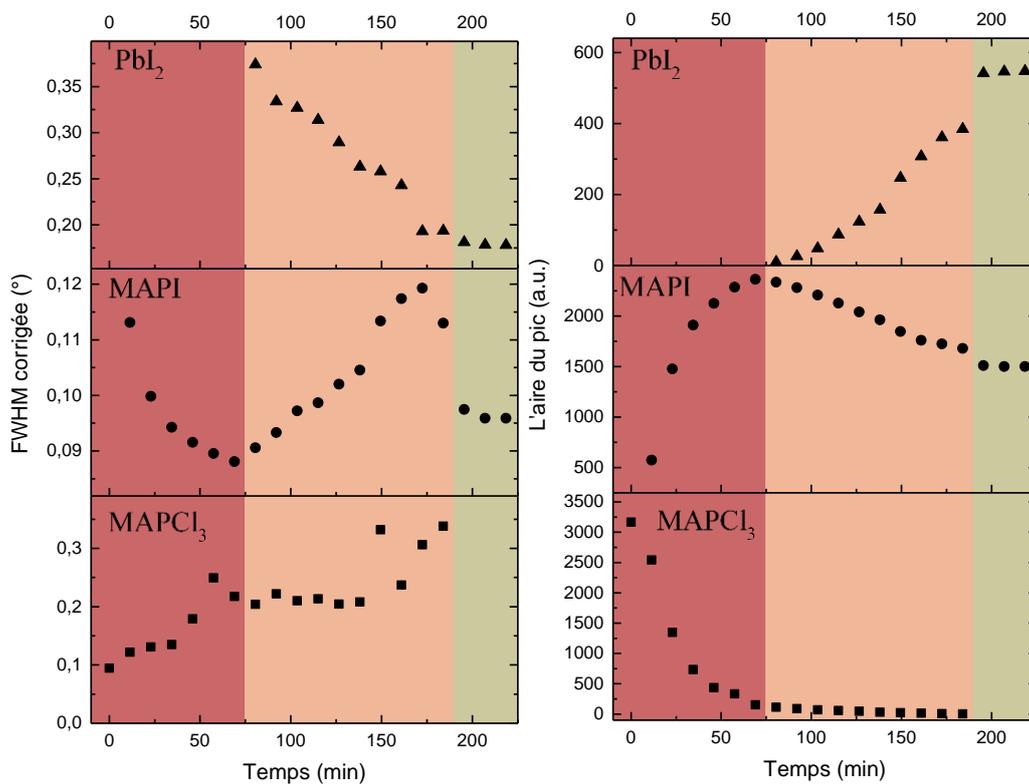


Figure 80. Evolution des (a) aires des pics, lors du recuit à $100^{\circ}C$: et (b) de la FWHM pour $MAPbCl_3$ (100) (partie inférieure), MAPI (110) (partie centrale) et PbI_2 (partie supérieure). Le fond rouge correspond à la première étape, le fond rose à la deuxième et le fond vert à la troisième et dernière étape

L'évolution des largeurs à mi-hauteur des pics montre que pour $MAPbCl_3$ la tendance est plutôt croissante d'une manière monotone, tandis que pour PbI_2 , les FWHM diminuent progressivement tout au long du recuit. Pour ces deux phases, seul le pic de diffraction du premier ordre peut être considéré, l'intensité des autres ordres étant trop faible. Il n'est donc pas possible d'interpréter l'élargissement du pic en termes d'évolution des tailles des cristallites ou distorsion du réseau. Cependant, nous pouvons observer que ces variations monotones de

FWHM sont cohérentes avec une diminution de la quantité de MAPbCl_3 et une augmentation de celle de PbI_2 lors du recuit.

L'interprétation est plus complexe dans le cas de la MAPI. En effet, la largeur du pic commence à diminuer durant la première étape (rouge) jusqu'à ce que le PbI_2 apparaisse. Ces FWHM augmentent ensuite durant la deuxième étape (rose) mais diminuent lorsque MAPbCl_3 a totalement disparu et restent ensuite stable (vert).

Une analyse des FWHM a permis de montrer la présence d'une forte distorsion dans le réseau se traduisant par l'augmentation de la FWHM du pic de diffraction à la fin de phase II et avant d'atteindre l'état complètement relaxé après totale disparition de la pérovskite chlorée.

4.3.2.3 Evolution du paramètre de maille de la MAPI

La Figure 81 illustre l'évolution du paramètre de maille cubique de la MAPI au cours du processus de recuit à 100°C . L'échelle de couleur indique la valeur de la déformation ε calculée par rapport au paramètre de maille de la poudre de MAPI prise comme référence.

Au premier stade de la formation de la MAPI, la valeur du paramètre de maille est proche de $6,305 \text{ \AA}$, tandis que la valeur attendue à 100°C est de $6,312 \text{ \AA}$. Cette valeur diminue progressivement le long du stade I jusqu'à $6,282 \text{ \AA}$, ce qui correspond à $\varepsilon = 0,48\%$. Le réseau commence à se relaxer avec l'apparition du PbI_2 et le paramètre de maille croît de manière monotone durant toute la phase II. Ce qui est intéressant c'est l'augmentation progressive qui se produit à la disparition complète de MAPbCl_3 et le paramètre de maille se stabilise à une valeur légèrement supérieure à celle de la poudre ($6,317 \text{ \AA}$).

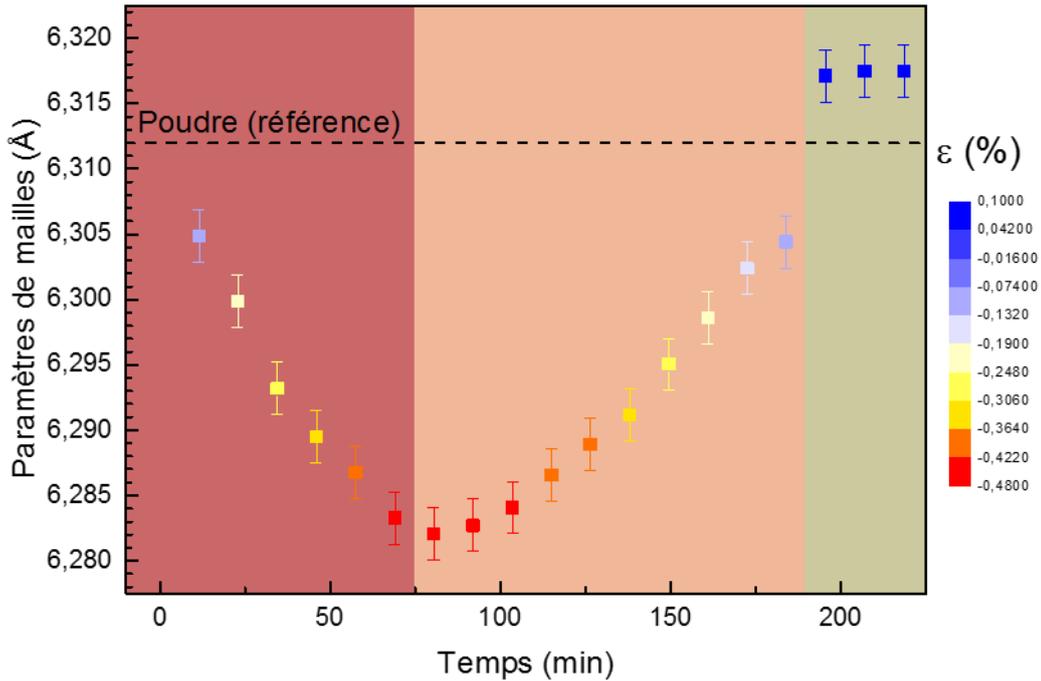


Figure 81. Evolution du paramètre de maille cubique de la MAPI en fonction du temps de recuit. L'échelle de couleur indique la déformation ε qui est calculée par rapport au paramètre de maille de l'échantillon de poudre à 100°C.

Nous pouvons alors proposer le mécanisme suivant : la MAPI commence à se former par échange ionique à partir de MAPbCl_3 . Le grand déséquilibre des paramètres de maille entre les deux pérovskites induit une contrainte dans le réseau MAPbI_3 . Cette contrainte augmente au court de l'échange ionique jusqu'à atteindre une limite au-delà de laquelle la MAPI devient instable et se décompose, ce qui conduit à la formation du PbI_2 . Cette formation aide le réseau à se relaxer, ce qui diminue la déformation jusqu'à la disparition totale de la MAPbCl_3 qui permet au réseau de se relaxer complètement et de se comporter comme la poudre de référence.

4.3.2.4 Retour à température ambiante après le processus de recuit

Après disparition totale de la MAPbCl_3 , la MAPI et le PbI_2 cessent d'évoluer, la MAPI ayant retrouvé un paramètre de maille proche de celui de MAPI bulk. Après 210 min à 100°C, le recuit est arrêté et l'échantillon est refroidi à température ambiante.

En dessous de la température de transition de phase, la phase tétragonale de la MAPI montre une texture pure [hh0] sans double orientation, comme le montre la Figure 82. Le paramètre de maille perpendiculaire correspondant est $a_T = 8,874(3) \text{ \AA}$, ce qui est similaire à la valeur obtenue avec la poudre MAPbI_3 , traduisant l'absence de déformation dans la phase tétragonale.

Ceci a été vérifié avec plusieurs échantillons, confirmant la corrélation entre le faible niveau de contrainte, l'absence de pérovskite chlorée et l'absence de macles.

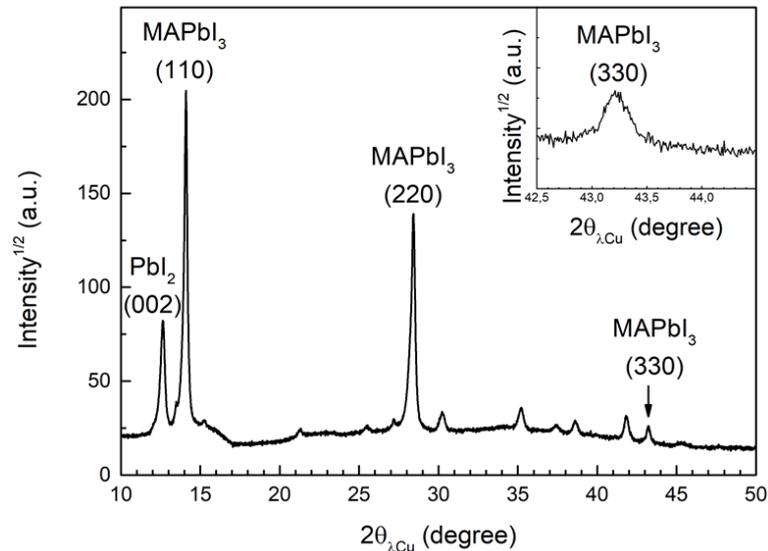


Figure 82. Diagramme DRX (configuration $\theta / 2\theta$) de l'échantillon après le recuit et retour à température ambiante. Le pic du PbI_2 (002) est visible en plus des pics de la MAPI ($hh0$). L'insert montre qu'aucune double orientation n'est observée lorsque le recuit est poursuivi jusqu'à la disparition de MAPbCl_3

4.3.3 Distribution de la MAPbCl_3 et du PbI_2 dans la couche mince de MAPI pendant la cristallisation

4.3.3.1 Comparaison mesure incidente rasante et mesure $\theta / 2\theta$

Dans le but de déterminer la localisation des différentes phases au sein de la couche, nous avons effectué un recuit in situ d'un échantillon juste après spin coating en arrêtant le recuit avant la disparition complète de la MAPbCl_3 , mais recuit toutefois suffisamment long pour induire la formation du PbI_2 .

Une mesure en configuration incidente rasante ($\omega = 0,35^\circ$) a été effectuée sur cet échantillon, ainsi qu'en configuration $\theta / 2\theta$. Il est important de noter que pour la configuration mesure rasante, seule la partie supérieure de la couche mince est sondée (~ 60 nm) tandis que pour la configuration $\theta / 2\theta$, la totalité de la couche mince est sondée jusqu'à même atteindre le substrat verre/ITO (pic de l'ITO observé).

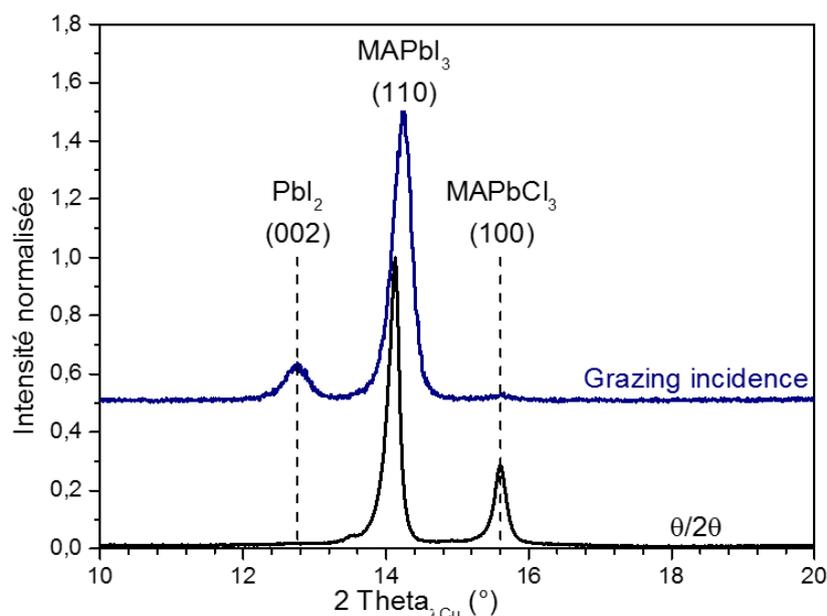


Figure 83. Mesures DRX d'une couche partiellement recuite. En noir, mesure $\theta / 2\theta$ où MAPbI_3 et MAPbCl_3 sont tous les deux visibles, sans signal de PbI_2 . La courbe bleue représente la mesure en incidence rasante à $\omega = 0,35^\circ$, où seuls les ~ 60 nm supérieurs sont sondés. Ici, MAPbCl_3 n'est pas visible et un pic de PbI_2 est observé, ce qui prouve que le mécanisme de substitution ionique commence sur la partie supérieure de la couche.

Nous pouvons remarquer que le pic de MAPbCl_3 est présent sur le scan $\theta/2\theta$ mais est totalement absent sur la mesure en configuration rasante, indiquant que la phase chlorée restante est située en partie inférieure de la couche, près de la couche N.

Cependant, pour le PbI_2 , le résultat est complètement différent. Nous remarquons l'apparition du pic de PbI_2 en incidence rasante, sachant qu'il n'est pas visible en configuration $\theta / 2\theta$. L'absence de ce pic en configuration $\theta / 2\theta$ est due à la faible quantité relative de $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$. Ceci montre que le PbI_2 se forme plutôt à la surface de la MAPI. Ces résultats mettent en évidence le fait que le mécanisme de formation de la MAPI par échange ionique se produit tout d'abord en surface, puis se propage en profondeur, et que la MAPI se dégrade en PbI_2 à partir de la surface. Ce résultat est confirmé par les mesures in plane présentées dans le paragraphe suivant.

4.3.3.2 Mesure in plane pour la distribution du PbI_2 dans la couche MAPI

Afin de suivre la distribution du PbI_2 dans la couche MAPI, nous avons effectué des mesures dites in plane, expliquées dans le chapitre 2 (partie 2.3.2.2), afin de sonder cette répartition au sein de la couche MAPI. La particularité de cette mesure réside dans sa capacité de sonder les

plans cristallins perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Cette mesure a été faite sur un échantillon complètement recuit pendant un temps assez long afin de favoriser la dégradation de la MAPI et la formation du PbI_2 . La mesure in plane nécessitant une intensité importante, il a été nécessaire de maximiser la quantité de PbI_2 obtenue.

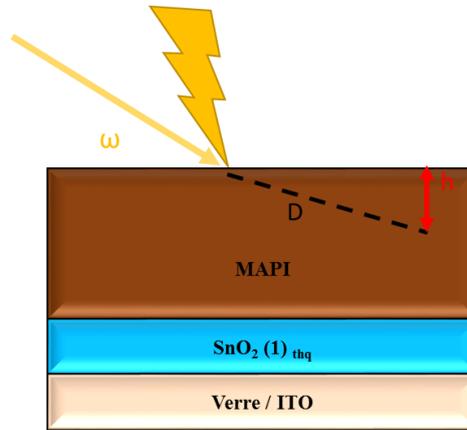


Figure 84. Schéma représentatif du principe de mesure in plane avec les grandeurs correspondantes ω , D et h

Variation de l'angle d'incidence ω , permet de varier la profondeur sondée nommée h , (épaisseur sondée) de la couche (voir Figure 84). Cette profondeur est calculée selon la formule :

$$\sin\omega = \frac{h}{D},$$

où ω est l'angle d'incidence et D la longueur de pénétration. La longueur de pénétration D dépend de la longueur d'onde des photons et de la densité du matériau.

Les angles d'incidence choisis sont $\omega = 0,35^\circ$, $0,55^\circ$, $0,75^\circ$ et $0,95^\circ$, ce qui correspond à une profondeur sondée de 60 nm, 90 nm, 135 nm et 160 nm, respectivement. Les résultats présentés dans la Figure 85 (a) montrent la mesure in plane effectuée à $\omega = 0,35^\circ$ entre 25° et 45° . Nous observons la présence du pic de PbI_2 vers 39° et les pics caractéristiques de la MAPI ($hh0$) et $(00l)$. De plus, nous observons la présence des pics (222) et (224) étant donné qu'on sonde les plans perpendiculaires au plan de la couche.

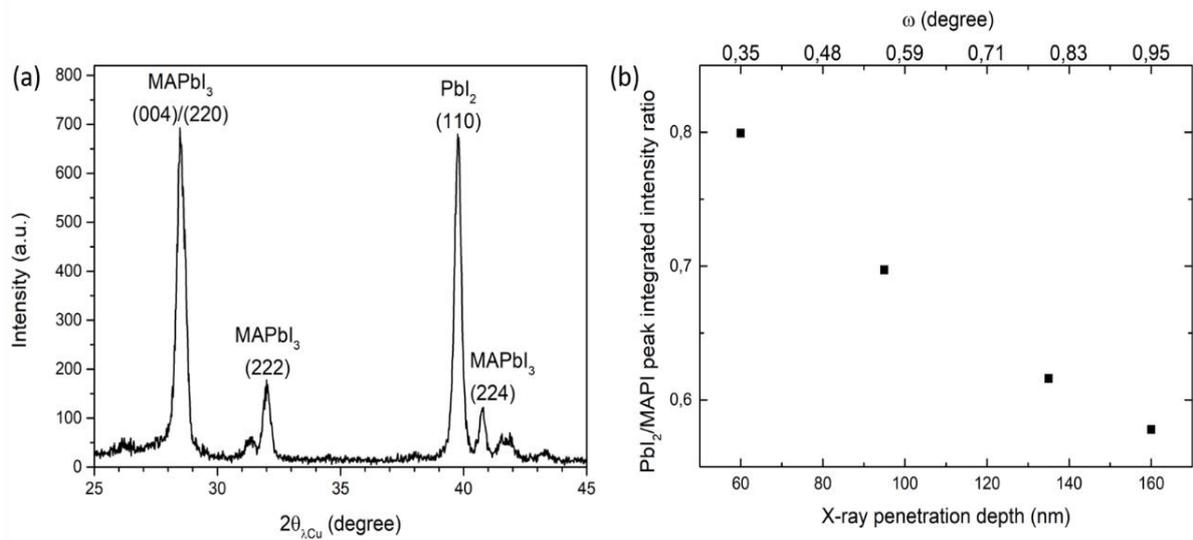


Figure 85. (a) Mesure in plane de la couche MAPI après recuit où les pics MAPbI₃ et PbI₂ sont visibles. (b) Evolution du rapport des intensités intégrées du pic PbI₂ (110) et MAPbI₃ (004) / (220) en fonction de l'angle d'incidence. La profondeur de pénétration varie en faisant varier l'angle d'incidence ω pendant la mesure in plane.

Nous avons calculé le rapport des intensités intégrées des pics PbI₂ (pic à 39°) et MAPI (pic à 28°). Les ratios PbI₂ / MAPI sont présentés à la Figure 85 (b) et montrent d'une manière claire la présence du PbI₂ en plus grande quantité en surface (rapport égale à 0,8 à 60 nm de la couche MAPI), et cette quantité diminue plus on sonde des épaisseurs élevées (rapport égal à 0,6 pour 160 nm sondés). La Figure 86 illustre la répartition des différentes phases au sein de la couche.

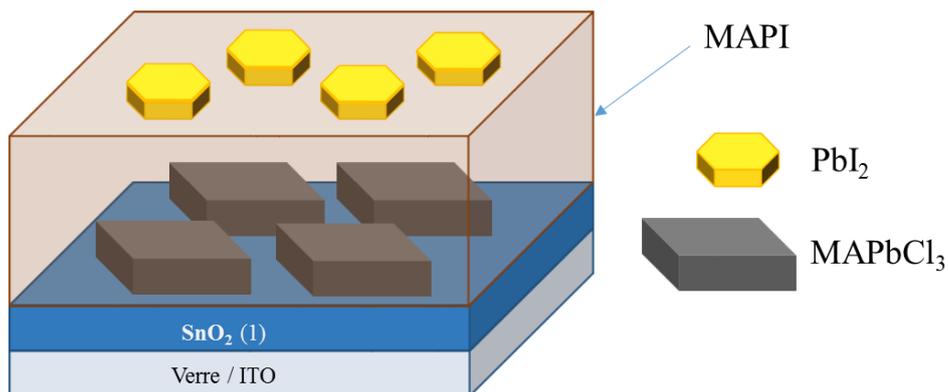


Figure 86. Schéma représentatif de la couche MAPI déposée sur verre /ITO / SnO₂(1)_{thq} après recuit et formation du PbI₂. D'après mes mesures rasantes et $\theta/2\theta$, nous pouvons représenter la pérovskite MAPbCl₃ en profondeur de la couche, et le PbI₂ qui se forme en surface et diminue en fonction de la profondeur de la couche.

4.4 Origine de la dépendance des performances des cellules photovoltaïques au temps de recuit de la couche active

Jusqu'à présent, nous avons montré que la couche mince MAPI se caractérise par la présence de contraintes qui induisent un taux important de déformation par rapport à la MAPI poudre complètement relaxée. Ces contraintes sont engendrées par la présence de la pérovskite chlorée MAPbCl_3 , qui se forme à température ambiante avant recuit, et alimente par la suite la formation de la MAPI par échange ionique Cl / I . La disparition totale de la MAPbCl_3 permet à la couche MAPI de se relaxer, mais à la fin de la conversion totale de la pérovskite chlorée, un taux important de PbI_2 se forme suite à la dégradation de la MAPI après un long recuit à 100°C . Cette partie a pour objectif d'expliquer la dépendance observée des performances électriques des dispositifs en fonction du temps de recuit de la couche active.

Il faut tout d'abord noter que le temps de recuit choisi pour les couches actives des cellules solaires (35 minutes) a été optimisé strictement par rapport aux performances cellules (efficacité, stabilité, etc.). Trois températures de recuit (25, 35 et 45 minutes) ont été testées bien avant que les études structurales ne soient réalisées, complétées plus tard par des recuits plus long, 60 et 90 minutes (jusqu'à la disparition de la MAPbCl_3). Les résultats relatifs aux mesures des performances des cellules sont regroupés dans le Tableau 7. Le but est d'interpréter ces résultats à la lumière du mécanisme de formation de la pérovskite MAPI que nous avons pu établir.

Temps de recuit de la MAPI à $T=100^\circ\text{C}$	25 min	35 min	45 min	60 min	90 min
PCE (%) à t_0	$8,4 \pm 0,9$	$11,4 \pm 0,5$	$11,3 \pm 1,4$	$8,9 \pm 1,2$	$6,5 \pm 0,5$
N° cellules fonctionnelles/N° cellules totales	4 / 5	8 / 8	7 / 8	8 / 15	4 / 8
PCE (%) après 500h de stockage	$7,1 \pm 1,5$	$10,7 \pm 1$	$7,8 \pm 1,7$	Non évalué	Non évalué
Δ PCE (%)	15	6	31	Non évalué	Non évalué

Tableau 7. PCE des cellules en fonction des différents temps de recuit testés pour la couche active MAPI, à t_0 et après 500h de stockage en boîte à gants en atmosphère inerte. Le recuit de la MAPI a été fait en boîte à gant selon le protocole standard de fabrication des cellules solaires (cf. chapitre 2)

Les conditions de chauffage en boîte à gants et dans le four du diffractomètre sont différentes. Aussi les valeurs des temps de recuit ne peuvent pas être directement comparées. Par contre, on peut considérer que les évolutions structurales de la couche au cours des deux types de recuit sont similaires.

Si on considère l'évolution de l'intensité intégrée du pic de diffraction (100) de la MAPI, qui traduit celle de la quantité de pérovskite iodée au cours du recuit, les différents temps de recuit testés peuvent être positionnés en fonction du stade de formation de la MAPI auquel ils correspondent, comme représenté à la figure 23.

Pour la durée de recuit de 25 minutes (numéro 1 sur la Figure 87), le PCE des cellules est de 8,4%. Ce PCE atteint une valeur optimale de 11,4 % pour une durée de recuit de 35 minutes (numéro 2). Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de MAPbI_3 dans la couche résultant de la transformation de MAPbCl_3 par échange ionique (étape I du processus de formation). Le PCE reste quasi constant pour le recuit de 45 minutes (numéro 3). Pour les temps de recuit de 60 et 90 minutes, le PCE diminue considérablement (8,9 % et 6,5 % respectivement) avec un nombre important de cellules non fonctionnelles (environ la moitié). Pour ces 2 points, une quantité importante de PbI_2 est formée, la MAPbCl_3 a complètement disparu, nous sommes donc à la phase III de la formation de la MAPI (point 4).

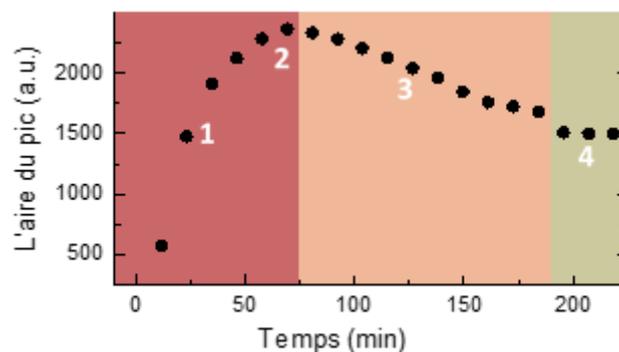


Figure 87. Positionnement des différents temps de recuit testés par rapport aux différentes phases du processus de formation de la MAPI que nous avons identifiées.

Afin d'étudier la stabilité intrinsèque de la MAPI formée après ces trois premiers temps de recuit (25, 35 et 45 minutes) et son impact sur la stabilité du dispositif, les dispositifs ont été stockés en boîtes à gants à l'obscurité pendant 500 heures et les performances électriques ont été mesurées après ces 500 heures. Les résultats de stabilité en stockage montrent que les cellules

ayant subi un recuit pendant 35 minutes ne présentent qu'une légère diminution du PCE de l'ordre de 6 % après 500 h de stockage.

Pour un temps de recuit de 45 minutes, le PCE diminue d'environ 31 % après le stockage en boîte en gants. A ce temps de recuit, la MAPI commence à se dégrader et le PbI_2 se forme. Comme le montrent les résultats des mesures d'incidence rasante, le PbI_2 formé, pour des durées de recuit plus longues, est principalement localisé au-dessus de la couche MAPI, ce qui affecte fortement l'interface MAPI / HTL induisant, on peut en faire l'hypothèse, une recombinaison des porteurs de charge qui s'accumulent à cette interface. Il en résulte une diminution de la densité de courant (J_{sc}) et du facteur de forme (FF) par rapport au recuit de 35 minutes, comme le montrent les performances électriques de la Figure 88.

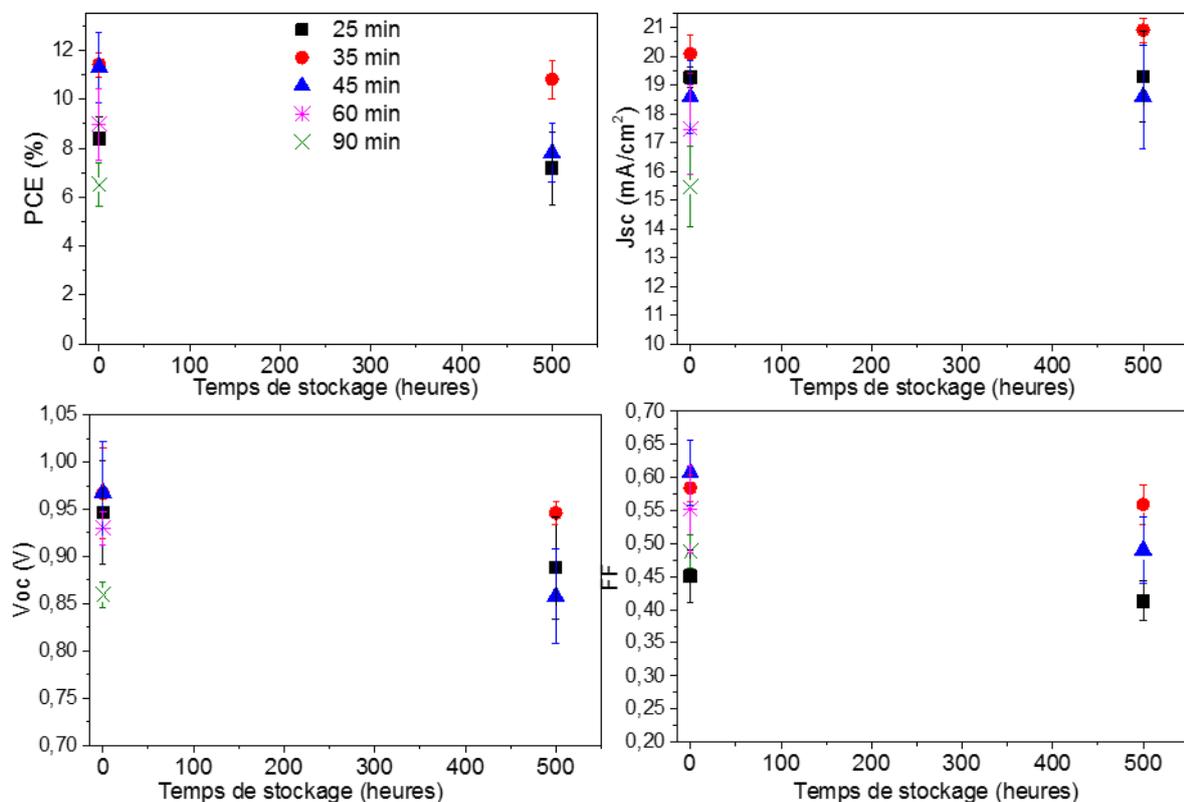


Figure 88. Variation des performances électriques (PCE, J_{sc} , Voc et FF) des cellules ayant subi différents recuits. Les performances des cellules avec le recuit 25, 35 et 45 minutes sont mesurées après 500 de stockages en boîte à gants.

Ces résultats relient directement les propriétés électriques des dispositifs à la structure de la couche active. Nous avons mis en évidence que la présence de PbI_2 en surface de la couche est plus nocive pour les performances des cellules que la coexistence de la MAPI contrainte et mêlée avec de la pérovskite chlorée non transformée.

Conclusion Chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de l'étude de la structure et microstructure de la couche active MAPI, mettant en évidence la présence de pérovskite chlorée ainsi que de mâcles associées au caractère ferroélastique de la transition cubique / tétragonale. Le cyclage en température de la couche mince MAPI entre la température ambiante et 100°C a montré une température de transition de phase tétragonale / cubique vers 49°C, inférieure à celle observée pour la MAPI poudre. De plus, les paramètres de mailles de la MAPI couche mince sont notablement inférieurs à ceux de la poudre. Cette différence de paramètre de maille ne dépend pas de la couche en dessous de la MAPI ; un même comportement a été observé pour différentes couches N testées (AZO et TiO₂).

Nous avons calculé les taux de déformation du réseau MAPI pour nos couches minces, qui sont supérieurs à ceux attendus du seul fait de la différence des coefficients de dilatation de la pérovskite et le d'ITO.

Pour comprendre l'origine des contraintes associées à ces déformations, nous avons étudié en détail le processus de formation de la MAPI juste après spin coating et avant recuit. La MAPbCl₃ se forme spontanément en solution, et se trouve majoritairement présente en couche mince après spin coating. Durant le recuit, la MAPI se forme par échange ionique Cl / I à partir de la MAPbCl₃ qui reste présente en produit résiduel en profondeur de la couche (à l'interface SnO₂ (1) _{thq} / MAPI). Cette coexistence des deux pérovskites induit un niveau de contrainte élevé dans le réseau MAPI. Pour les couches minces de MAPI ayant subi un recuit jusqu'à la disparition de la pérovskite chlorée, on retrouve une valeur de paramètre de maille proche de celle de la poudre.

Finalement, la corrélation entre la structure de la MAPI et les performances électriques montre que pour des temps de recuit de la couche active supérieur à 35 minutes, les PCE des cellules diminuent à cause de la formation du PbI₂ en surface de la MAPI. Le temps de recuit optimisé pour les dispositifs (35 minutes) est le bon compromis entre une conversion suffisante de MAPbCl₃ en MAPI, avant formation du PbI₂.

Chapitre V. Etude de la stabilité des systèmes de référence sous illumination

Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence la très forte instabilité des cellules complètes à base d'AZO / MAPI (< 1 heure) ainsi que la dégradation au bout de quelques centaines d'heures du deuxième système de référence à base de SnO₂ (1) _{thq} / MAPI. Dans le chapitre 4, l'étude du processus de formation de la couche active a montré que la phase MAPI est obtenue par échange ionique Cl / I à partir de la MAPbCl₃ qui reste en tant que produit résiduel à la fin du recuit, et dont la présence induit un taux de contraintes non négligeable dans la couche MAPI. L'objectif de ce chapitre est d'identifier les causes de l'instabilité des cellules complètes sur les différentes échelles de temps.

La méthodologie du vieillissement différentiel, qui constitue une approche originale, sera présentée en détail afin de déterminer la couche et / ou l'interface responsable de cette dégradation. Dans un second temps, nous présenterons les différentes caractérisations de la couche MAPI déposée sur AZO et sur SnO₂ (1) _{thq} en fonction des différents temps de vieillissement sous illumination mettant en évidence les défauts induits par le vieillissement, notamment liés à la présence de MAPbCl₃. Des hypothèses seront élaborées quant aux voies de dégradation possibles, en combinant les résultats des vieillissements différentiels des différentes couches avec les caractérisations des couches MAPI.

5.1 Instabilité des deux systèmes de référence sous illumination

5.1.1 Problématique et méthodologie

Nous avons présenté dans le chapitre 3 les résultats du vieillissement sous illumination des cellules complètes des 2 systèmes de référence sur AZO et sur $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ (Figure 89). Pour le système à base d'AZO, le PCE diminue d'environ 80% après seulement une heure sous 1 sun. Quant au système à base de $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$, le PCE diminue brutalement (de 40 %) les premières 50 heures et se stabilise jusqu'à 150 heures. Au-delà, une mesure après 600 heures a été effectuée et aucune cellule n'était fonctionnelle.

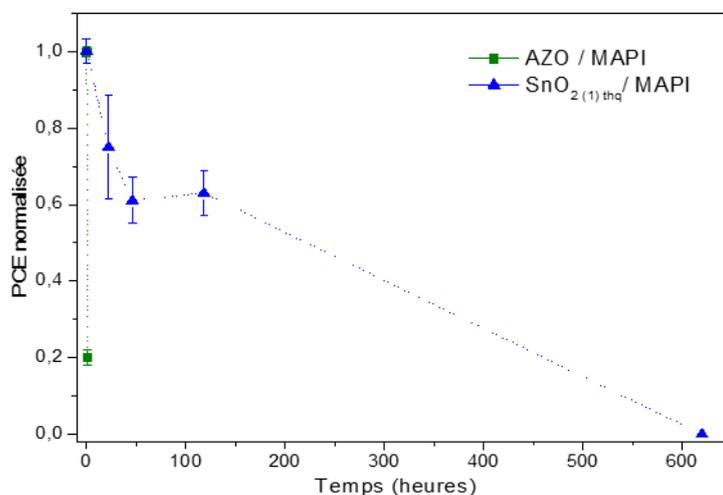


Figure 89. Variation des PCE des cellules en fonction du temps de vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C)

Dans le but de comprendre cette forte instabilité vis-à-vis de l'illumination, nous avons mis en place la méthodologie du vieillissement différentiel, qui consiste à faire vieillir les différentes couches de l'empilement séparément, pour différents temps, avant de compléter la cellule avec les couches fraîches manquantes. Cette méthodologie est schématisée à la Figure 90.

**Vieillissement cellules complètes ou demi-cellules
sous illumination**

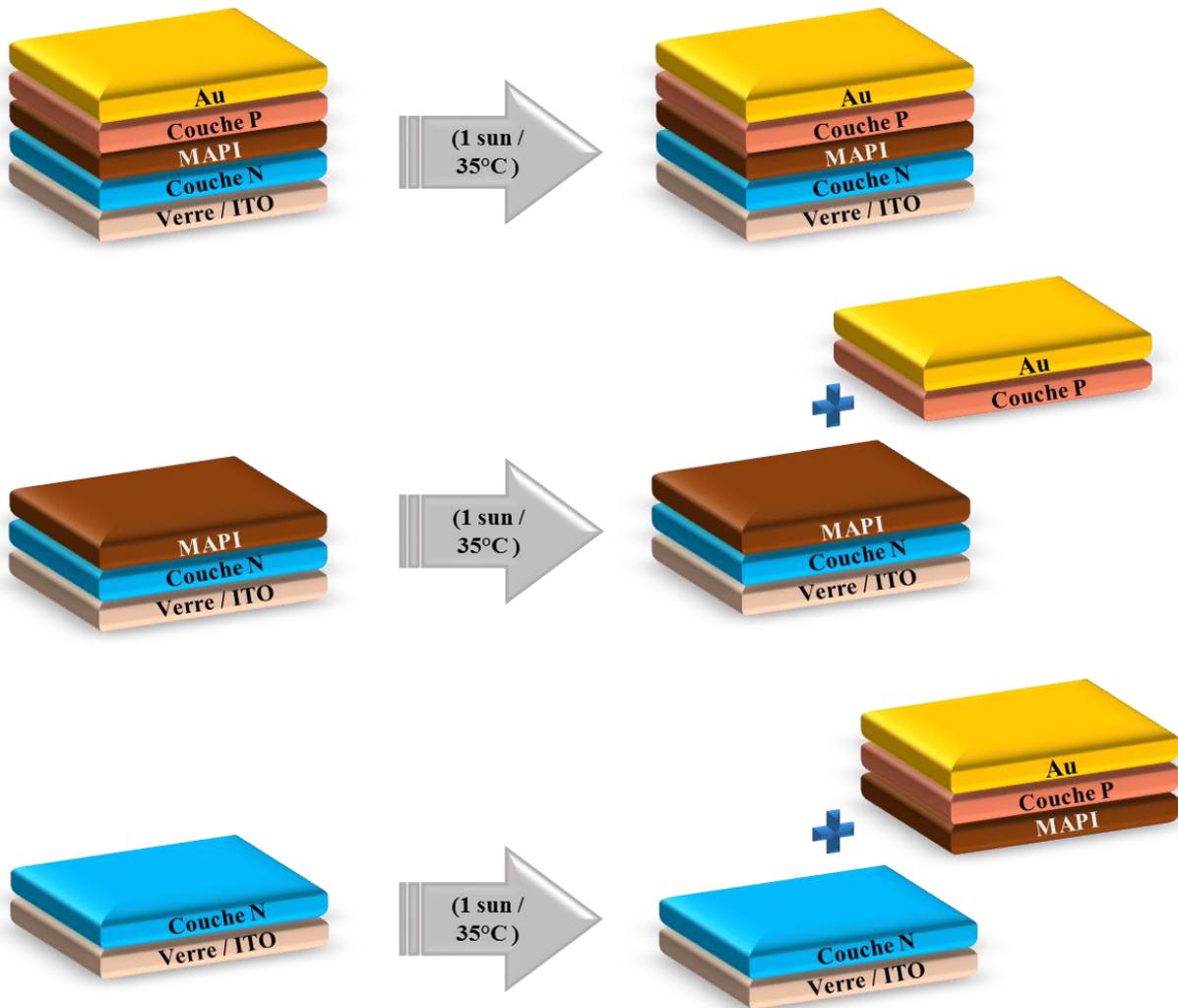


Figure 90. Schéma illustrant la méthodologie du vieillissement différentiel sous illumination continues (1 sun / 35°C / N₂) pour les couches N seules et pour les empilements couche N / MAPI

Pour les deux systèmes étudiés, les couches N ont été déposées sur verre / ITO et thermoscellées en boîte à gants dans des sachets transparents et vieillis pendant des durées variables dans l'enceinte climatique sous 1 sun et à 35°C. Après chaque temps de vieillissement, une couche MAPI fraîche est déposée sur la couche N vieillée. Ensuite, la couche P (P3HT ou PTAA) et l'électrode d'or sont également déposées. De même, les couches de MAPI déposées sur couches N (AZO ou SnO₂ (1)_{thq}) ont également été vieillis, avant de déposer une couche P fraîche et l'électrode d'or.

5.1.2 Résultats du vieillissement différentiel pour les deux systèmes de référence

5.1.2.1 Cellules à base d'AZO

Pour chaque temps de vieillissement, nous avons complété les empilements des dispositifs, comme expliqué ci-dessus. Les évolutions des PCE mesurés durant le vieillissement des cellules à base de couches AZO et AZO / MAPI vieilles sont présentés à la Figure 91.

Le premier résultat marquant est la différence de comportement sous illumination entre les cellules complètes et les demi-cellules vieilles. La stabilité des cellules complètes est de moins d'une heure, par contre, le PCE des cellules réalisées avec les deux types de demi-cellules vieilles (AZO seul et AZO / MAPI) pendant cette même durée (1 heure) sous illumination n'est pas modifié. Ce qui prouve que pour la première échelle de temps, ce n'est pas la dégradation de l'empilement verre / ITO / AZO / MAPI qui conduit à la dégradation des cellules complètes. Ce résultat montre que les couches P, interface couche P / Au, ou l'électrode d'or sont responsables du vieillissement très rapide sous illumination des cellules complètes.

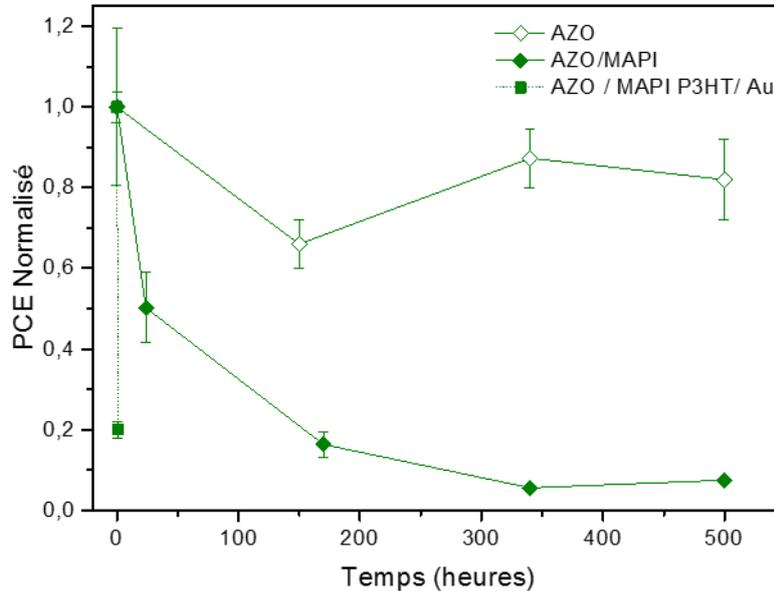


Figure 91. Variation du PCE normalisé en fonction du temps de vieillissement pour les couches AZO, AZO / MAPI et pour les cellules complètes vieilles sous illumination continue (1 sun / 35°C) en atmosphère inerte

Dans un second temps, nous comparons le vieillissement des couches AZO seules et AZO / MAPI. Après vieillissement de la couche AZO pour 170, 340 et 500 heures, les PCE des cellules

sont quasiment égaux à celles des cellules non vieilles. En effet, une diminution du PCE, liée à une diminution du J_{sc} de 20 % est observée après 340 heures de vieillissement des couches d'AZO. Cette diminution moyenne de 20 % entre le PCE initial (t_0) et celui de 340 heures est considérée comme non pertinente, la baisse du PCE étant dans l'écart type de mesure.

Par contre, le vieillissement de l'empilement AZO / MAPI pendant 24 heures montre la perte de 50% du PCE initial. Cette perte est beaucoup moins importante que celle des cellules complètes (1 heure), toutefois, le PCE continue à diminuer après vieillissement de l'empilement pour 170 et 340 heures jusqu'à atteindre une diminution égale à 90 % du PCE initial à 340 heures.

Les performances électriques des cellules, illustrées à la Figure 92, montrent que les J_{sc} , V_{oc} et FF ne sont pas forcément impactés pour le vieillissement des couches AZO seules, si l'on tient compte de la dispersion de mesure, ce qui est en accord avec les faibles variations de PCE qu'on observe pour le vieillissement de ces couches seules. Cependant, le J_{sc} diminue d'une manière importante (environ 55%) pour un vieillissement de couche AZO / MAPI de 24 heures, ce qui explique la diminution du PCE pour ce même temps sous illumination.

Ce vieillissement différentiel a permis tout d'abord de déterminer la première cause d'instabilité sous illumination pour la première échelle de temps (1 heure) et a montré que cette dégradation provient des couches P3HT et / ou électrode d'or. Pour la deuxième échelle de temps, après 24 heures, le vieillissement de l'empilement AZO / MAPI montre une diminution de 50 % du PCE initial. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les caractérisations structurales et optiques de la couche MAPI vieillie sur une centaines d'heures. Mais voyons tout d'abord ce qu'il en est du vieillissement des empilements à base de SnO_2 (1) _{thq}.

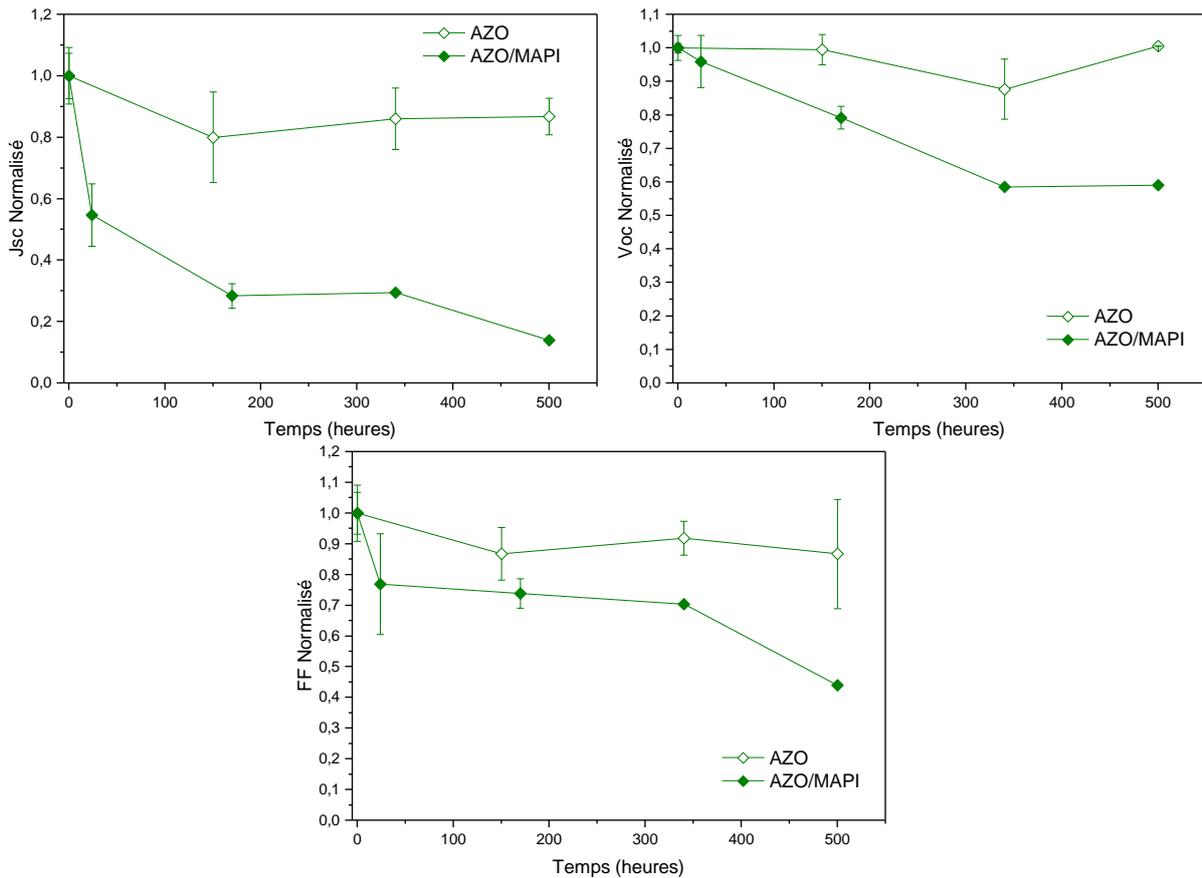


Figure 92. Variation des J_{sc} , V_{oc} et FF normalisés en fonction du temps de vieillissement pour les couches AZO et AZO / MAPI vieilles sous illumination continue ($1\text{sun} / 35^\circ\text{C}$) en atmosphère inerte

5.1.2.2 Cellules à base de SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$

Le même travail a été réalisé sur le 2^{ème} système de référence à base de SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$ et les PCE des cellules réalisées avec les demi-cellules vieilles sont présentés à la Figure 93.

Tout d'abord, les résultats de vieillissement des couches SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$ montrent que le vieillissement de ces couches jusqu'à 800 heures, n'affecte pas la stabilité.

En comparant les PCE des cellules complètes et des demi-cellules SnO_2/MAPI vieilles, nous pouvons noter des comportements similaires pour la première centaine d'heures. Une même tendance d'évolution est remarquée, avec une perte d'environ 40 % du PCE initial au bout de 200 heures sous 1 sun pour ces 2 types de cellules.

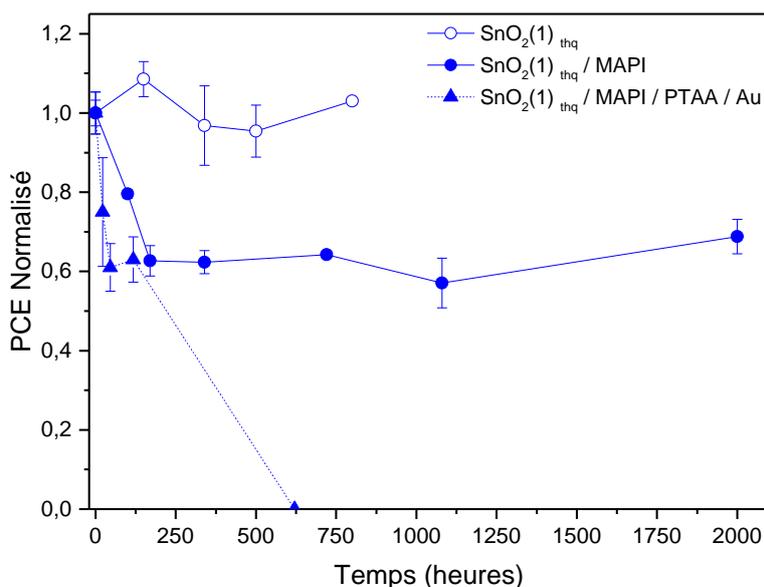


Figure 93. Variation du PCE normalisé en fonction du temps de vieillissement pour les couches $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$, $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$ et pour les cellules complètes vieilles sous illumination continue (1sun / 35°C) en atmosphère inerte

Après 240 heures, les cellules complètes présentent des court-circuits, tandis que les demi-cellules vieilles conservent les mêmes efficacités, avec un plateau pour le PCE normalisé à 0,6 jusqu'à 2000 heures. Nous pouvons conclure l'existence de deux phases de dégradation liées aux cellules complètes. Pour une durée inférieure à 240 heures, les raisons d'instabilité des cellules complètes sont principalement liées à l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$ vu que le vieillissement de cet empilement conduit aux mêmes valeurs de PCE. En ce qui concerne la 2^{ème} phase, au-delà de 240 heures, les cellules complètes ne sont plus fonctionnelles tandis que les cellules réalisées avec les demi-cellules vieilles conservent les mêmes efficacités même jusqu'à 2000 heures. Les processus de vieillissement dans cette 2^{ème} phase peuvent donc être imputés aux couches supérieures PTAA et / ou or et leurs interfaces.

La comparaison de l'évolution des performances électriques présentées à la Figure 94 pour le vieillissement des couches $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ seules montrent que les J_{sc} sont quasi constantes pendant toute la durée des vieillissements. L'évolution de la V_{oc} montre une faible diminution au cours du temps, qui est compensée par une augmentation du FF.

De même pour les demi-cellules verre / ITO / $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$, on peut remarquer que les J_{sc} montrent une perte progressive les premières centaines d'heures de vieillissement : cette perte atteint les 20% au bout de 200 heures de vieillissement et reste environ stable jusqu'à plus de 2000 heures. Cependant, la V_{oc} montre une perte qui semble être progressive tout au long

du vieillissement. Cette baisse de V_{oc} atteint les 15 % au bout de 500 heures de vieillissement. L'évolution des FF montre une diminution progressive qui atteint les 25 % au bout des 1000 heures de vieillissement des demi-cellules.

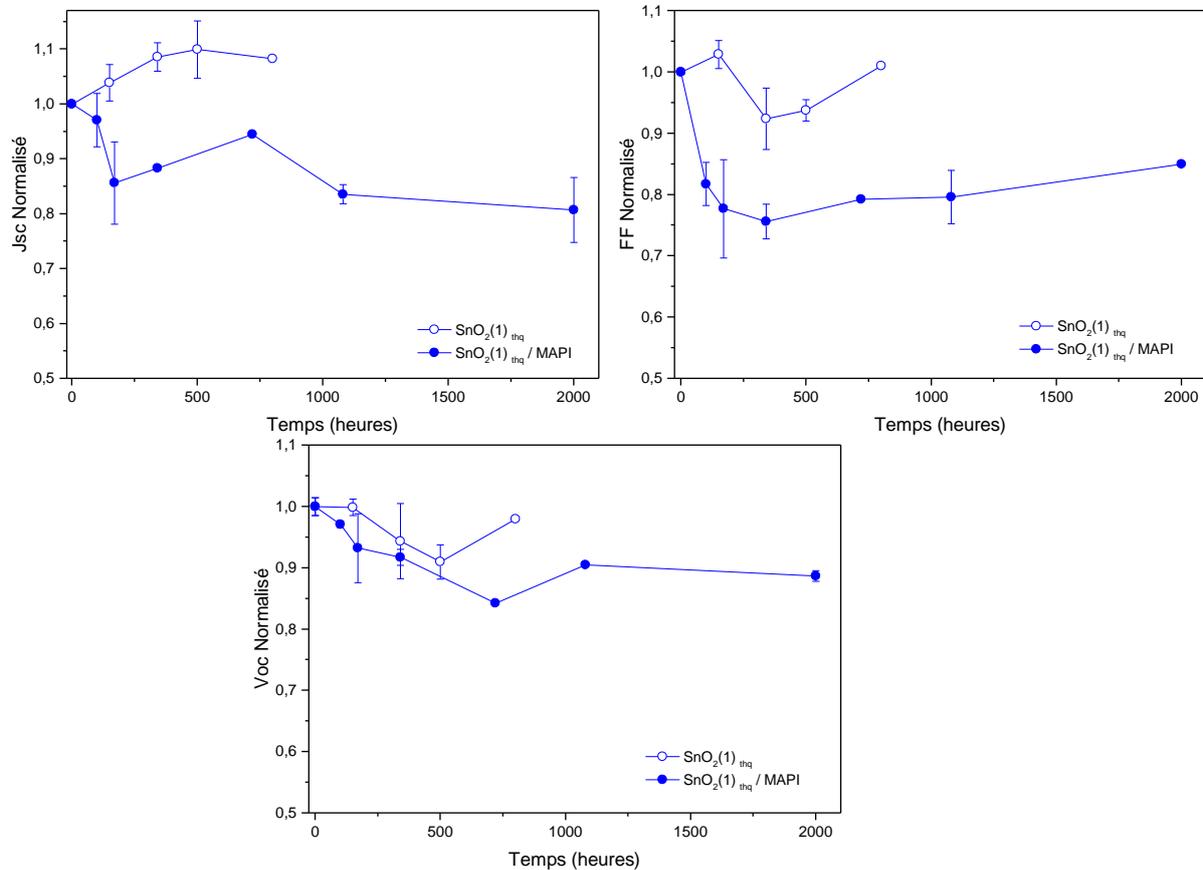


Figure 94. Variation des J_{sc} , V_{oc} et FF normalisés en fonction du temps de vieillissement pour les couches $\text{SnO}_2(1)$ et $\text{SnO}_2(1)_{thq} / \text{MAPI}$ vieilles sous illumination continue (1sun / 35°C) en atmosphère inerte

Ces vieillissements différentiels nous ont permis de montrer que les processus de dégradation qui ont lieu dans la deuxième phase de dégradation des cellules complètes peuvent être imputés aux couches supérieures PTAA et / ou la couche d'or et leurs interfaces. Des études ont en effet identifié le rôle primordial de l'électrode d'or dans la dégradation des cellules complètes [101]. L'analyse élémentaire sur des dispositifs vieillis montre que des quantités considérables d'or provenant de l'électrode se diffusent à travers la couche HTL dans la couche pérovskite. Le remplacement de l'électrode d'or, vieillie avec l'empilement, par une nouvelle électrode fraîche permet d'améliorer le PCE en récupérant une partie de la J_{sc} .

Cependant, les résultats du vieillissement différentiel ont montré le rôle crucial de l'empilement couche N / MAPI dans la stabilité des dispositifs. Ainsi, dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés aux processus liés à l'empilement couche N / MAPI. Cette étude plus approfondie fait l'objet de la suite de ce chapitre.

5.2 Caractérisations de l'empilement couche N / MAPI des deux systèmes de référence après vieillissement

Dans le but de comprendre les défauts créés dans la couche MAPI au cours du vieillissement sous illumination, nous avons procédé à la caractérisation de l'empilement couche N / MAPI par différentes caractérisations optiques, structurales et chimiques.

5.2.1 Caractérisations optiques des couches N / MAPI

La Figure 95 montre l'évolution du spectre d'absorption pour la MAPI déposée sur les deux couches N (a) AZO jusqu'à 500 heures et (b) SnO₂ (1)_{thq} jusqu'à 2800 heures.

Au cours des 500 heures sous illumination continue, le spectre d'absorption pour l'empilement AZO / MAPI évolue très peu. Pour ce temps de vieillissement, le pic d'absorption vers les 400 nm qui correspond à la pérovskite chlorée MAPbCl₃ disparaît.

La comparaison d'évolution de l'empilement SnO₂ (1)_{thq} / MAPI montre que le spectre d'absorption diminue d'environ 20% au bout des premières 500 heures d'illumination continue. Cette perte de 20% correspond probablement à la diminution de J_{sc} observée pour le vieillissement de cet empilement. Par contre, cette perte d'absorption reste ensuite constante jusqu'à 2800 heures de vieillissement. Nous pouvons remarquer la diminution du pic de la MAPbCl₃ vers 400 nm. Ce pic qui apparaît de nouveau pour les longs temps de vieillissement (1900 et 2800 heures).

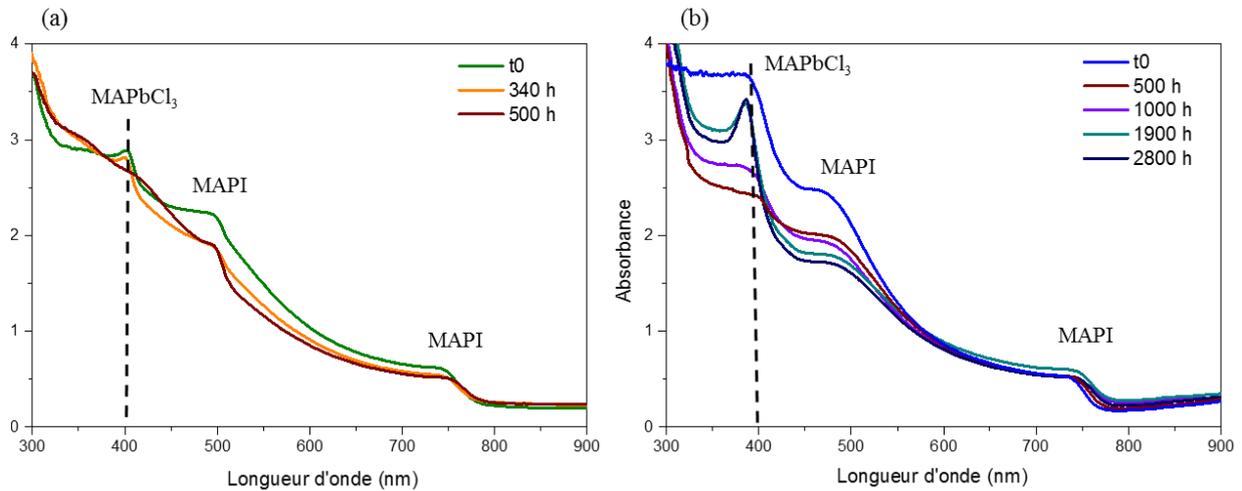


Figure 95. Spectre d'absorption des empilements (a) AZO / MAPI et (b) $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI à différents temps de vieillissement sous illumination continue ($1 \text{ sun} / 35^\circ\text{C}$)

5.2.2 Caractérisations structurales des couches N / MAPI

5.2.2.1 Caractérisations structurales par DRX

Les mesures d'absorption présentées précédemment ont montrées la diminution du pic correspondant à la MAPbCl_3 pour les deux systèmes. Afin de compléter cette étude, des mesures DRX ont été effectuées sur les deux empilements AZO / MAPI et $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI (voir Figure 96 et Figure 97 respectivement) pour étudier l'évolution de la MAPI et de la pérovskite chlorée durant le vieillissement. Dans les deux cas, les intensités absolues ont été normalisées par rapport au pic de l'ITO à $35,2^\circ$ afin de montrer l'évolution du PbI_2 , de la MAPI et de la MAPbCl_3 .

Pour l'empilement AZO / MAPI, la pérovskite chlorée diminue jusqu'à disparaître sans augmentation très notable du pic de PbI_2 , pic déjà présent à t_0 . Cette dégradation au cours du vieillissement se traduit par la diminution du pic caractéristique de cette phase autour de $15,6^\circ$. Pour ce même empilement, d'autres pics apparaissent aussi entre 15° et 18° que nous n'avons pas réussi à identifier. Il est intéressant de noter que ces pics semblent être liés au vieillissement sous illumination, étant donné qu'ils n'apparaissent pas durant d'autres types de vieillissement (à l'air ou en stockage à l'obscurité ; données non présentées ici mais vérifiées).

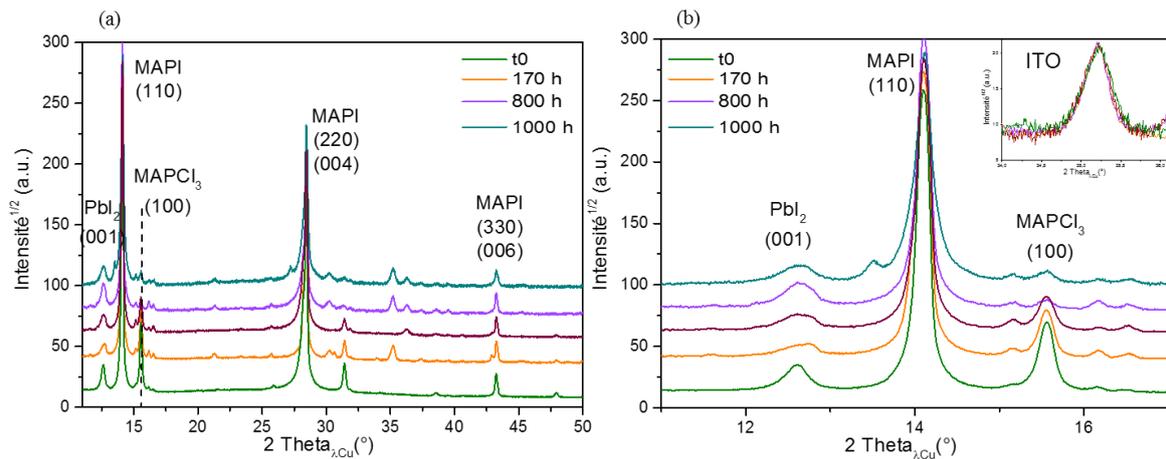


Figure 96. Diffractogramme des mesures $\theta / 2\theta$ des couches AZO / MAPI à t_0 et après différents temps de vieillissement sous illumination. Le pic du substrat ITO à $35,2^\circ$ est représenté en insert dans la figure (b).

Concernant l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$, les scans $\theta / 2\theta$ montrent l'apparition du pic de PbI_2 après 340 heures ; non présent à t_0 et qui croît avec le temps de vieillissement. De même que pour l'empilement AZO / MAPI, le pic attribué à la phase MAPbCl_3 à $15,6^\circ$ diminue au bout de 340 heures puis reste stable jusqu'à 1000 heures.

Cette diminution s'accompagne de l'apparition d'un pic à $16,4^\circ$ pour des temps de vieillissement supérieurs à 800 heures. Cette phase n'a pas pu être identifiée mais là encore, comme pour les empilements sur AZO, sa présence est directement liée à la dégradation de la pérovskite chlorée sous illumination et n'apparaît pas pour d'autres types de vieillissement.

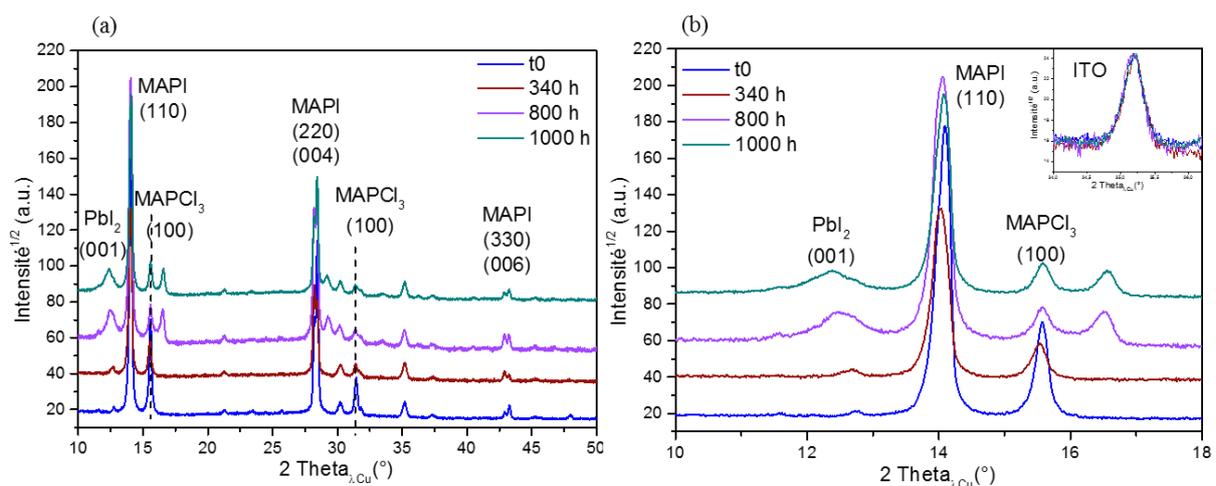


Figure 97. Diffractogramme des mesures $\theta / 2\theta$ des couches $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$ à t_0 et après différents temps de vieillissement sous illumination. Le pic du substrat ITO à $35,2^\circ$ est représenté en insert dans la figure (b).

Afin de quantifier l'évolution du pic de PbI_2 (à $12,6^\circ$) et de la MAPbCl_3 (à $15,6^\circ$), les rapports d'intensité intégrées de $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$ et $\text{MAPbCl}_3 / \text{MAPI}$ ont été calculés et sont présentés à la Figure 98 (a),

On peut tout d'abord noter que le calcul du rapport $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$ à t_0 a été effectué sur plusieurs échantillons et montre une dispersion pour le système AZO (écart-type non négligeable) tandis que ce rapport est fixe à 0 pour tous les échantillons t_0 mesurés du système $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$. Cela montre que les deux systèmes initiaux ne sont pas identiques ; l'AZO induit la formation du PbI_2 dès t_0 ainsi qu'une dispersion importante du rapport $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$, liée à une cristallisation différente de celle du système sur $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$.

Ensuite, les résultats montrent que le rapport de $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$ augmente après vieillissement tout en demeurant faible pour les deux systèmes (rapport $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$ inférieur à 0,1 pour les deux systèmes).

La variation du rapport d'intensités intégrées $\text{MAPbCl}_3 / \text{MAPI}$, présentée à la Figure 98 (b), montre que à l'état initial de la couche, la quantité de pérovskite chlorée est plus importante pour l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$. Ce rapport diminue fortement en fonction du temps de vieillissement et passe de 0,16 à 0,06 pour l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$ après 1000 heures de vieillissement. Il passe de 0,06 à 0,01 pour l'empilement AZO / MAPI après ce même temps de vieillissement.

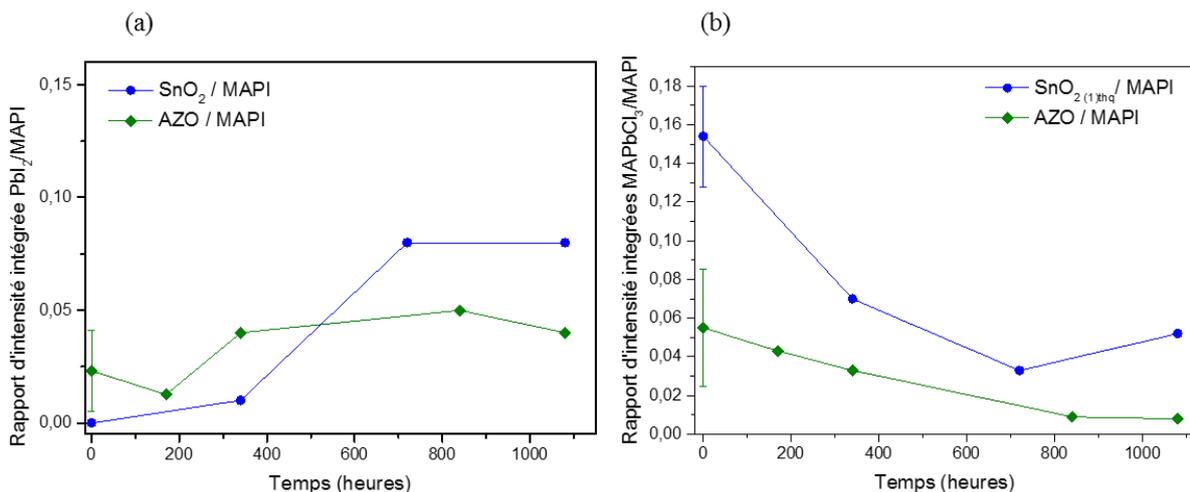


Figure 98. Variation des rapports d'intensités intégrées de (a) $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$ et (b) $\text{MAPbCl}_3 / \text{MAPI}$ en fonction des différents temps de vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C)

Nous avons présenté dans le chapitre 4 le mécanisme de formation de la MAPI par échange ionique Cl / I à partir de la MAPbCl₃ qui est présente dès la mise en solution des précurseurs. Pour le système SnO₂, après 35 minutes de recuit, la conversion complète en MAPI n'est pas totalement atteinte d'où la présence de pic de la pérovskite chlorée sur le diffractogramme à t₀. Ceci induit un niveau important de contraintes dans la couche qui se traduit par un taux de déformation élevé.

La MAPbCl₃ se trouve dans un état thermodynamiquement plus stable que la MAPI, pourtant elle semble être la plus sensible au vieillissement sous illumination. Ceci peut être expliqué par le fait que la substitution ionique n'est pas atteinte au bout des 35 minutes de recuit (temps de recuit des couches MAPI), ce qui rend la MAPbCl₃ dans un état métastable. Un même comportement a été observé pour la MAPbCl₃ pour d'autres types de vieillissement, notamment à l'air, montrant ainsi la dégradation rapide de cette pérovskite chlorée. Ces résultats de DRX sont en accord avec les mesures d'absorption mettant en évidence la dégradation de la MAPbCl₃ au cours du vieillissement.

De plus, nous avons vu à partir des performances électriques que les cellules complètes ne sont plus fonctionnelles après 500 heures sous illumination continue. Cependant, la corrélation avec les caractérisations structurales montre que la MAPI est stable lors des premières centaines de vieillissement. Ceci implique que la couche active MAPI n'est pas la première cause de dégradation de l'empilement AZO / MAPI et SnO₂ (1)_{thq} / MAPI. Le matériau n'étant pas dégradé sur cette durée, et sachant que les vieillissements différentiels ont montrés la stabilité des couches N, l'hypothèse de dégradation de l'interface couche N / MAPI peut être établie compte tenu des résultats des mesures d'absorption et de DRX.

Dans le but de sonder la répartition du PbI₂ dans la couche MAPI après vieillissement, nous avons effectué des mesures in plane afin de comparer la répartition du PbI₂ dans les empilements vieillis. Il faut noter que les mesures in plane présentées dans le chapitre 4 ont été faites sur un échantillon SnO₂ (1)_{thq} / MAPI au cours du processus de recuit pour sonder la répartition du PbI₂ qui se forme durant la formation de la MAPI. Ce PbI₂ peut être différent de celui qui se forme après dégradation de la MAPI sous l'effet du vieillissement. Sachant que la quantité de PbI₂ qui se forme sous illumination est faible (cf. Figure 98 (a)), les empilements AZO / MAPI et SnO₂ (1)_{thq} / MAPI ont été vieillis pendant une durée de 500 heures à l'air ambiant (à l'obscurité) pour favoriser la dégradation de la MAPI en PbI₂.

Les résultats des scans $\theta / 2\theta$ et des mesures in plane pour 4 angles d'incidence sont présentés à la Figure 12.

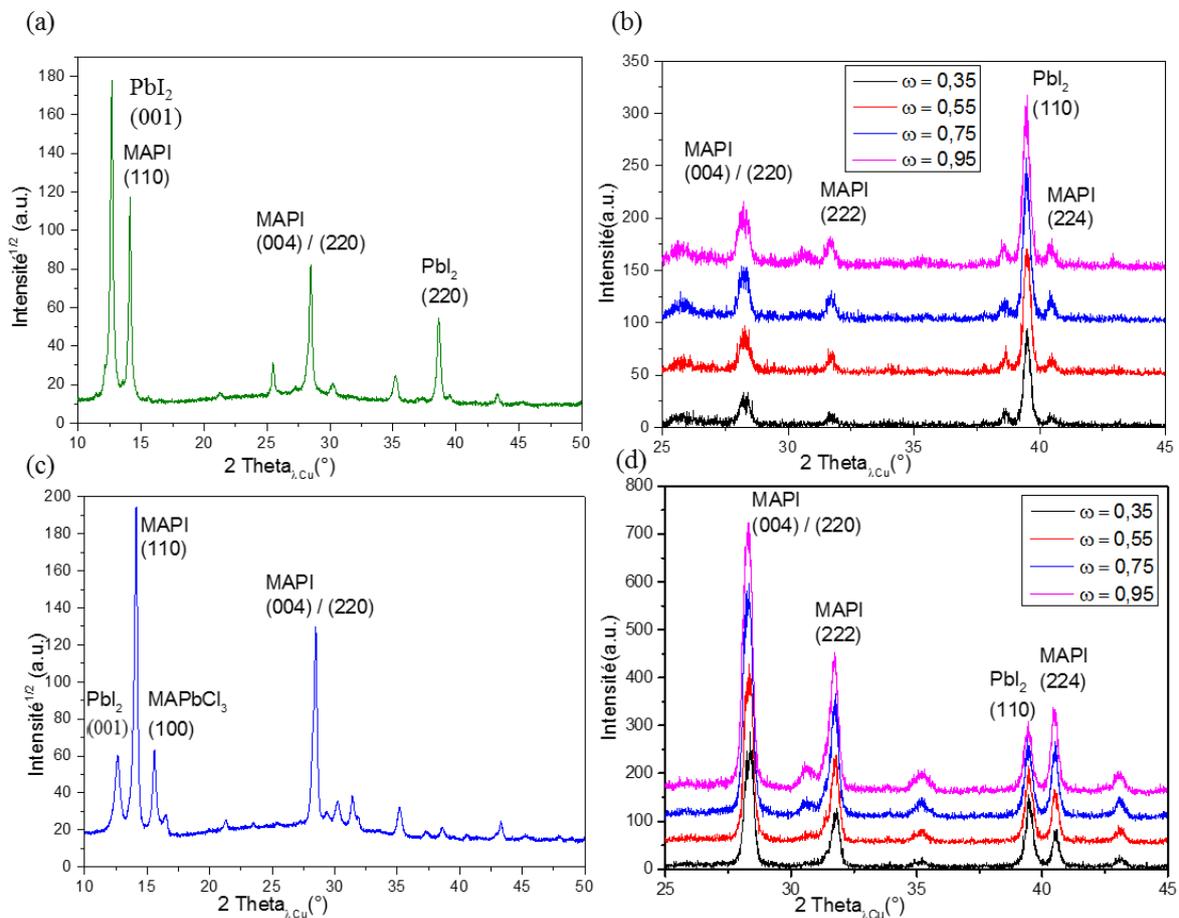


Figure 99. Scan $\theta / 2\theta$ d'un échantillon (a) AZO / MAPI et (c) $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI vieillis à l'air pendant 500 heures. Mesures in plane pour les 4 angles d'incidence $\omega = 0,35, 0,55, 0,75$ et $0,95$ pour (b) AZO / MAPI et (d) $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI vieillis

Le calcul du rapport d'intensité intégrée $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$ pour les deux empilements est représenté à la Figure 100. Il est intéressant tout d'abord de noter la différence de rapport $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$ pour les deux empilements vieillis durant la même durée. Ceci traduit la forte instabilité de la MAPI sur AZO dans ces conditions (rapport $\text{PbI}_2 / \text{MAPI} \sim 6$), par rapport à la MAPI sur $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ qui est nettement plus stable à l'air (rapport $\text{PbI}_2 / \text{MAPI} \sim 0,4$).

Pour le système AZO / MAPI, le rapport $\text{PbI}_2 / \text{MAPI}$ augmente avec l'augmentation de l'angle d'incidence, donc de la profondeur sondée, en passant d'un rapport environ égal à 3 pour une profondeur sondée de 60 nm à un rapport égale à 5,8 pour une profondeur sondée de 160 nm. Ceci implique que le PbI_2 de dégradation de la MAPI a tendance à se former plus en profondeur, proche de l'interface AZO / MAPI.

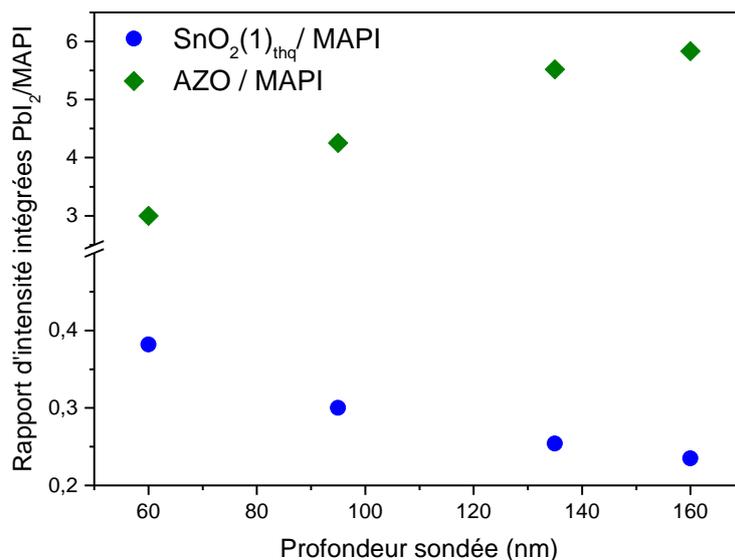


Figure 100. Evolution du rapport des intensités intégrées du pic PbI_2 (110) et $MAPbI_3$ (004) / (220) en fonction de l'angle d'incidence. La profondeur de pénétration varie en faisant varier l'angle d'incidence ω pendant la mesure in plane

Ces résultats sont complètement différents dans le cas du système sur $SnO_2(1)_{thq} / MAPI$: le rapport $PbI_2 / MAPI$ décroît avec la profondeur sondée. Pour une profondeur sondée de 60 nm, ce rapport est égal à 0,4 et diminue jusqu'à 0,25 pour une profondeur sondée de 160 nm. Le PbI_2 issu de la dégradation de la MAPI pour le système sur $SnO_2(1)_{thq}$ se trouve majoritairement en surface.

Grace aux mesures DRX, nous avons mis en évidence la dégradation de la pérovskite chlorée déjà observée à partir des spectres d'absorption, et la formation d'une phase de dégradation issue de cette dégradation (pic à $16,4^\circ$). Ces mesures ont également montré que la dégradation de MAPI en PbI_2 au cours du vieillissement sous illumination reste limitée. Ceci permet de dire que la couche MAPI garde une bonne stabilité en fonction du vieillissement même jusqu'à 500 et 1000 heures sous illumination continue.

Concernant les demi-cellules vieilles AZO / MAPI, les mesures in plane suggèrent que la baisse de performance est liée à une modification de l'interface AZO / MAPI. Quant au système $SnO_2(1)_{thq} / MAPI$, les baisses de PCE de 35 % au bout des premières centaines d'heures ne sont à ce stade pas explicables, vu que la couche MAPI maintient une bonne stabilité en absorption et DRX, en notant que la pérovskite chlorée se dégrade rapidement pour les deux systèmes d'une manière très importante.

5.2.2.2 Etude de la morphologie par MEB

Des caractérisations de la structure et morphologie ont été effectuées par MEB afin de suivre l'évolution structurale de la MAPI pour les deux systèmes de référence vieillis.

Pour le système AZO / MAPI, au bout de 170 heures de vieillissement, la morphologie de la couche MAPI reste inchangée (voir Figure 101). Cependant, pour des temps de vieillissement plus long notamment à partir de 500 heures, nous pouvons remarquer la dégradation de la MAPI. Les cristallites ne sont plus bien définies et forment des agrégats ce qui rend impossible d'en déterminer la taille (grains frittés). L'effet de dégradation est bien marqué : les grains perdent complètement leur forme et la surface de la MAPI est inhomogène.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de DRX qui montrent qu'au bout de 170 heures sous 1 sun, la structure de la MAPI est stable. Cependant, les pics qui apparaissent après 500 heures et après la dégradation de la MAPI pourraient être liés aux agrégats observés en MEB.

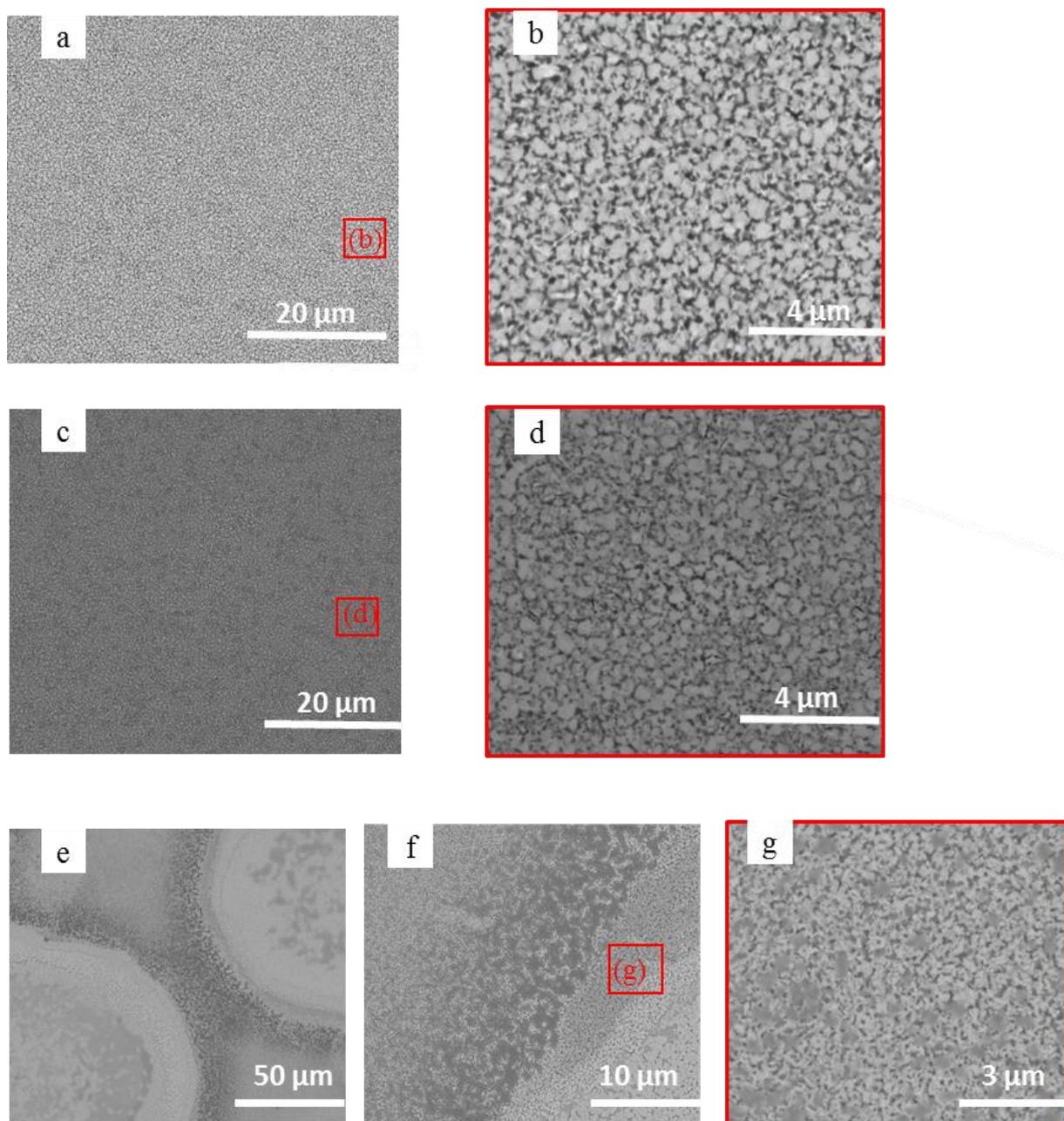


Figure 101. Images MEB pour l'empilement AZO / MAPI à t_0 (a) et (b), à 170h (c) et (d) et après 500h sous 1 sun (e), (f) et (g)

Nous avons vu jusqu'à présent que le vieillissement des demi-cellules AZO / MAPI a montré une diminution de performances dès les premières centaines d'heures de vieillissement. Ce comportement n'est pas identique à celui du vieillissement de la cellule complète, dont la stabilité est inférieure à 1 heure. Néanmoins, les résultats de vieillissement différentiel montrent nettement les baisses d'efficacités au bout de quelques jours de vieillissement de l'empilement AZO / MAPI. La morphologie de la MAPI étant stable les premières centaines d'heures, nous pouvons attribuer cette dégradation de demi-cellules à l'interface AZO / MAPI. La dégradation

de la pérovskite chlorée est mise en évidence par DRX et absorption. Elle est vraisemblablement à l'origine de l'apparition de phase cristalline vue en DRX. Les images MEB des couches MAPI vieilles jusqu'à 500 heures, montrent un changement notable de morphologie de la couche. Cependant, nous n'avons pas noté de différence de performances électriques entre 340 et 500 heures des cellules réalisées avec les demi-cellules vieilles AZO / MAPI.

Les mesures MEB sur l'empilement SnO_2 (1) _{thq} / MAPI ont montré qu'en fonction du temps de vieillissement, nous pouvons observer l'apparition de taches grises sur la couche de MAPI. Ces images MEB, présentées à la Figure 102, montrent qu'après 340 heures sous 1 sun, les taches grises sont bien visibles et la surface devient de moins en moins homogène. Il s'avère plus difficile de délimiter les grains, ceux-ci deviennent de moins en moins bien définis.

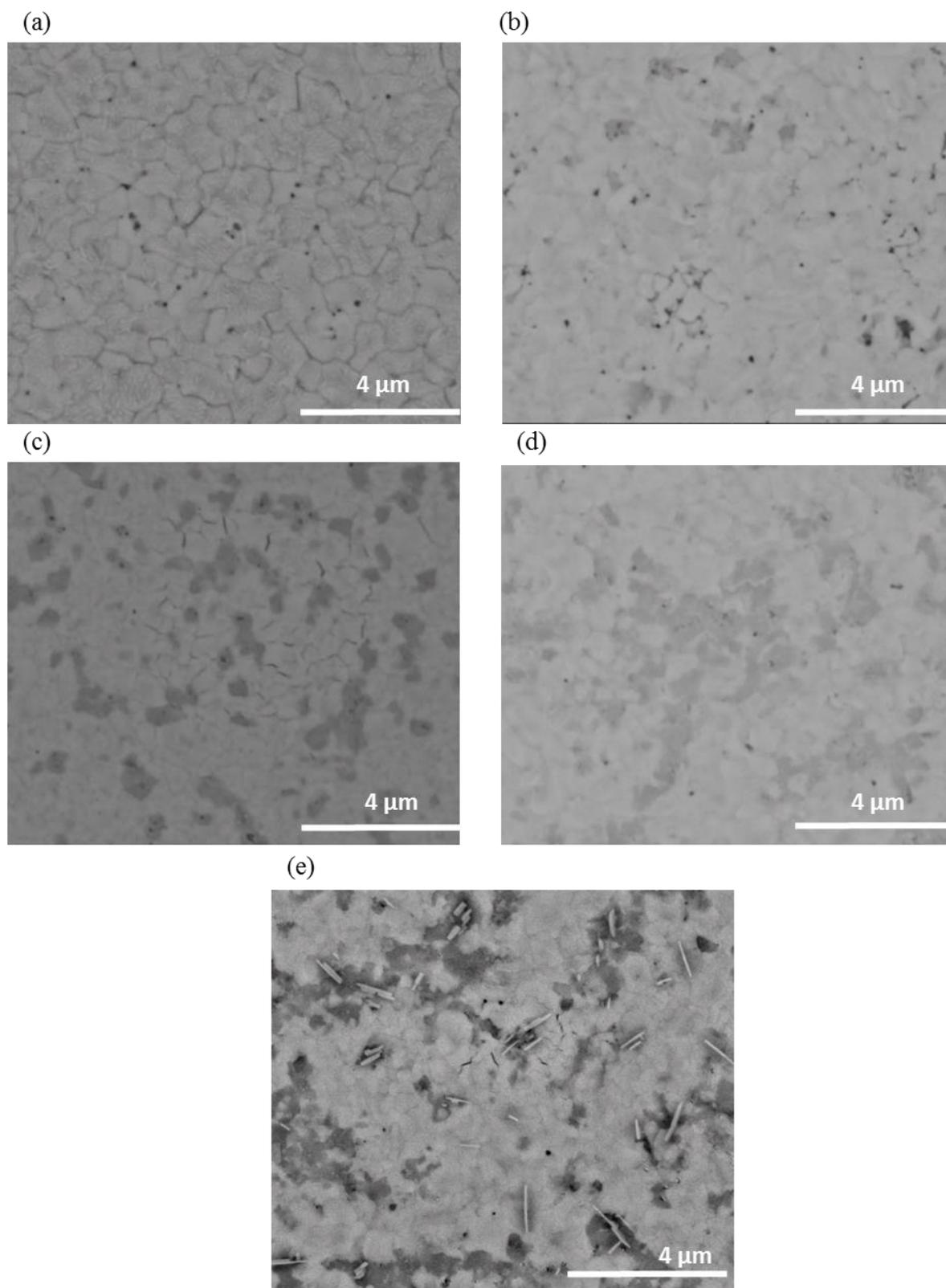


Figure 102. Images MEB pour l'empilement SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$ / MAPI à (a) t_0 , et après (b) 100 h, (c) 340, (d) 1000 h et (e) 2000 h sous illumination continue (1 sun / 35°C°)

La cartographie sur une zone sélectionnée de l'image MEB à 2000 heures de vieillissement, montre la répartition du chlore et de l'iode dans la couche. La zone délimitée par le carré blanc est la zone analysée. D'après la répartition des éléments, le Pb est réparti d'une manière homogène dans cette surface. Par contre, le signal du chlore est plus intense dans les zones grises (couleur plus claire), et dans ces mêmes zones, le signal de l'iode est moins intense. Cela signifie qu'après vieillissement, la répartition des éléments dans la couche, notamment le chlore et l'iode n'est plus homogène.

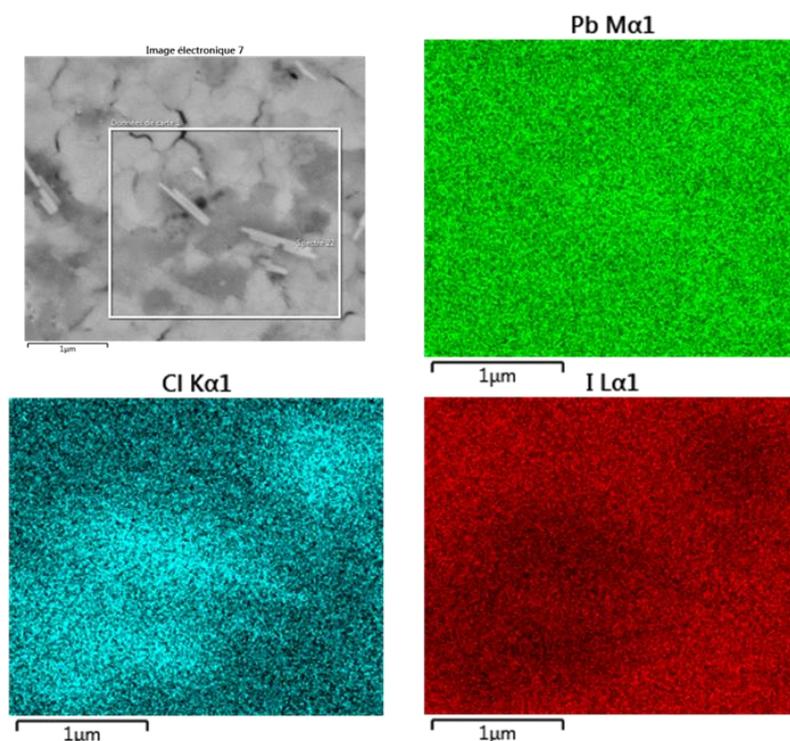


Figure 103. Répartition du signal du Pb, du Cl et de l'iode dans la zone délimitée dans le carré blanc

Afin de quantifier le pourcentage de zones grises en fonction du temps de vieillissement, nous avons utilisé le logiciel ImageJ, comme décrit dans le chapitre 2. Les images ont été traitées de la même manière en définissant une taille de cercle qui permet d'éliminer les joints de grains présents dans la couche.

Les résultats du traitement sur ImageJ, présentés à la Figure 17 montrent l'évolution des pourcentages des zones grises en fonction du temps de vieillissement. Ce pourcentage représente le rapport de zone grise par rapport à la surface totale de l'image et est calculé en considérant les mêmes paramètres pour chaque temps. Le traitement montre l'augmentation du

pourcentage de zones grises d'environ 4 % à 100 heures sous illumination continue à environ 29 % pour 1000 heures de vieillissement.

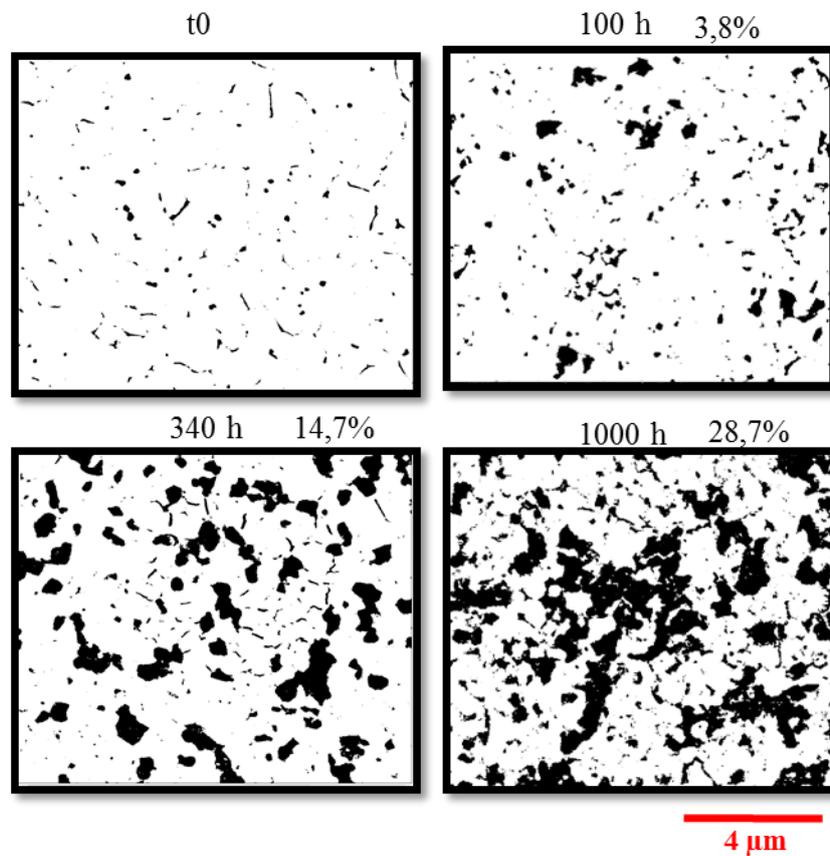


Figure 104. Traitement ImageJ des résultats des images MEB pour différents temps de vieillissement. Le pourcentage de zone grise est indiqué pour chaque temps de vieillissement. Ce pourcentage a été calculé par rapport aux zones blanches en considérant la surface totale de l'image

Dans le but d'avoir une information complète sur la composition chimique des différentes zones (grises et blanches), des analyses élémentaires EDX ont été réalisées sur les empilements à t0 et en vieillissement. La zone sondée est sélectionnée sur l'image MEB, et fait quelques microns de surface.

Les résultats des analyses EDX présentés à la Figure 105 montrent que le pourcentage atomique de chlore à t0 est faible (varie entre 1 et 3%). Après vieillissement, les zones grises sont enrichies en chlore par rapport aux zones blanches qui conservent le même pourcentage de chlore. Le graphe montre l'évolution du pourcentage atomique du Cl et de l'I en fonction du temps de vieillissement pour les deux zones, le pourcentage atomique du Pb étant pratiquement

stable et identique pour ces deux zones. La diminution d'Iode observée pour les deux zones pourrait être la conséquence de la formation de MAI durant le vieillissement.

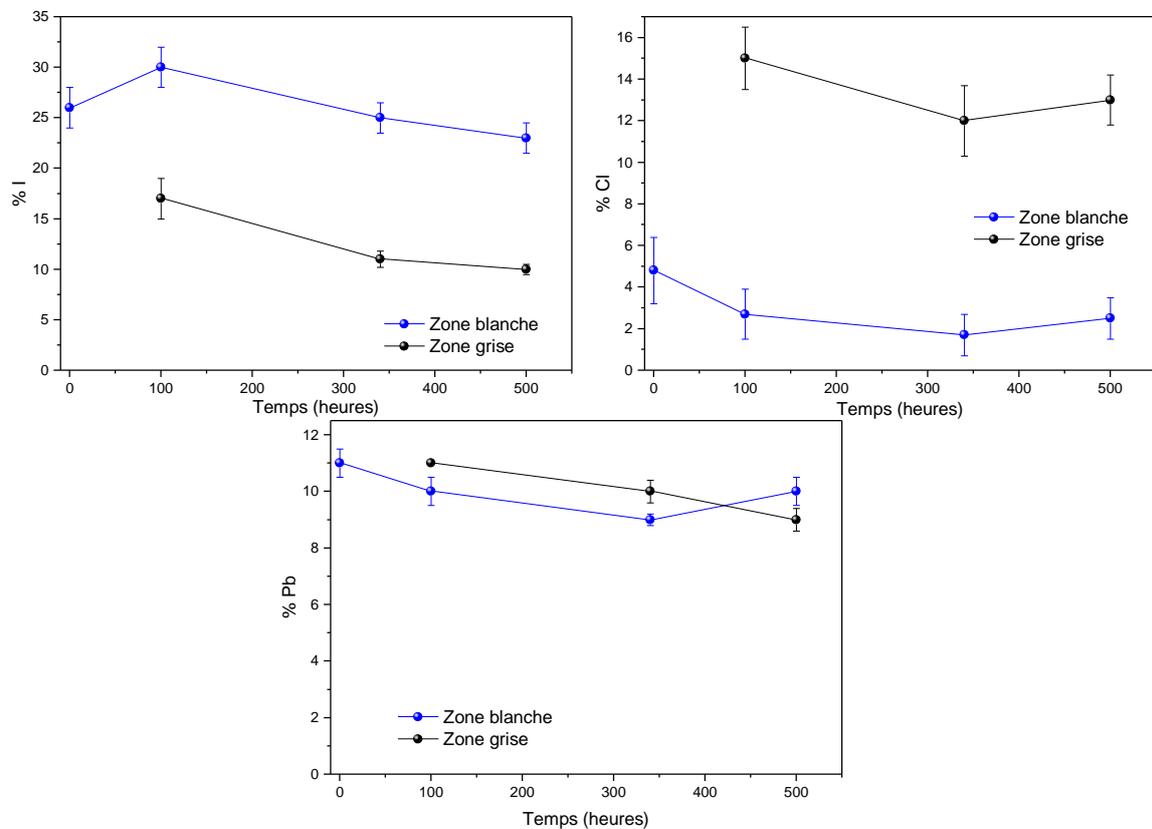


Figure 105. Résultats EDX pour l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{thq}$ / MAPI réalisés à différents temps de vieillissement : t_0 , 100 h, 500h et 1000h sur le même échantillon.

Ces résultats des images MEB combinés aux mesures de DRX mettant en évidence la dégradation de la pérovskite chlorée, permettent de poser l'hypothèse suivante : la dégradation de la MAPbCl_3 cause la formation de produit de dégradation à base de chlore (pic à $16,4^\circ$ en DRX) ainsi que la migration du chlore, provenant de cette dégradation, dans la couche MAPI qui tend à s'agglomérer en ilot, d'où les zones grises vues en MEB.

Par conséquent, le chlore observé dans les zones grises pourrait provenir de la dégradation de la pérovskite chlorée qui se trouve en profondeur de la couche, proche de l'interface avec le SnO_2 . Cette dégradation de la pérovskite chlorée, mise en évidence par l'absorption et la DRX, génère du chlore qui se propage dans la couche MAPI et forme ses agrégats gris observés en MEB. Etant donné que l'EDX sonde toute la profondeur de l'échantillon pour atteindre le verre (profondeur sondée jusqu'à $1 \mu\text{m}$), cette technique ne permet pas d'avoir accès à la localisation du chlore issue de la dégradation de la MAPbCl_3 . Pour cette raison, il a été nécessaire d'avoir

recours à d'autres méthodes de caractérisation qui sondent la surface de la couche mince, comme la XPS.

De plus, le système $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}/\text{MAPI}$ a montré une diminution de PCE au bout des premières centaines d'heures et après une stabilisation (plateau de PCE) jusqu'à 2000 heures de vieillissement de cet empilement. La DRX a montré la dégradation de la pérovskite MAPbCl_3 lors des premières centaines d'heures et les images MEB ont montré l'apparition de zones grises riches en chlore après quelques centaines d'heures de vieillissement. Nous pouvons corrélérer la diminution des PCE de 35% au bout des premières centaines d'heures à la dégradation de la pérovskite chlorée.

De même, les rapports d'intensités intégrées $\text{MAPbCl}_3/\text{ITO}$ diminuent au bout des premières 300 heures et restent stables jusqu'à plus de 1000 heures sous 1 sun. Ceci est en accord avec la perte du PCE qui se stabilise après 300 heures sous 1 sun. La Figure 106 corrèle la variation de PCE résultant du vieillissement différentiel de l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}/\text{MAPI}$ avec la dégradation de la MAPbCl_3 .

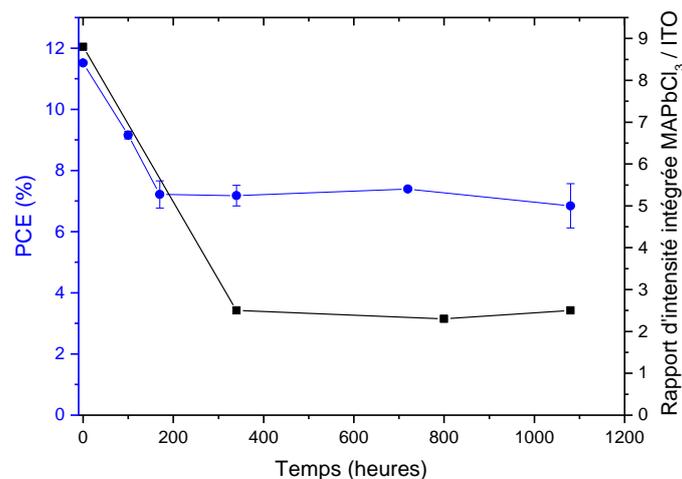


Figure 106. Graphe montrant la variation du PCE des cellules réalisées à partir de l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}/\text{MAPI}$ vieillie sous illumination pour différents temps de vieillissement. L'axe à droite montre l'évolution du rapport d'intensité intégrée $\text{MAPbCl}_3/\text{ITO}$

5.2.3 Caractérisations chimiques par XPS et ToF-SIMS

Le couplage de plusieurs techniques s'avère indispensable lorsqu'il s'agit de caractériser un échantillon complexe faisant intervenir des phénomènes à plusieurs échelles. Nous avons eu recours à la caractérisation XPS et ToF-SIMS, dont les principes sont détaillés dans le chapitre

2. Dans un premier temps, la surface de la couche MAPI est sondée par analyse de surface XPS. Ensuite, afin de d'étudier la répartition du chlore dans la MAPI avant et après vieillissement, les mesures de profilométrie sont réalisées par XPS et ToF-SIMS.

Il est important de noter que ces analyses chimiques n'ont pas pu être réalisées sur l'empilement AZO / MAPI en raison de sa dégradation très rapide dans ces conditions d'analyse. Dans ce qui suit, tous les résultats présentés concernent donc l'empilement SnO₂ (1)_{thq} / MAPI.

5.2.3.1 Analyse de surface de la MAPI par XPS

Les analyses de surface par XPS, effectuées sur un carré de 200 µm de côté, ont été menées afin de sonder l'état de surface de la couche MAPI à t₀ et après 500 heures de vieillissement. En effet, à partir des intensités des pics et des facteurs de sensibilité relatifs (implémentés dans le logiciel de traitement Multipack), la quantification de la proportion de chaque élément présent sur la surface de la MAPI est possible.

Ces analyses de surface seront ensuite comparées avec les mesures EDX effectuées sur toute la profondeur du substrat verre / ITO / SnO₂ (1)_{thq} / MAPI.

Nous présentons les résultats des mesures d'XPS réalisées sur la partie supérieure de la couche MAPI (entre 5 et 10 nm de profondeur). Les éléments identifiés et suivis sont : Pb 4f_{7/2}, I 3d_{5/2}, N 1s, C 1s, O 1s et Cl 2p. Le Tableau 8 récapitule tous les éléments sondés et les énergies de liaison correspondantes.

Eléments	C 1s	N 1s	O 1s	Cl 2p	Pb 4f _{7/2}	I 3d _{5/2}
Energie de liaison (eV)	285,3 286,6 290	402,2	532,9	198,5 200,1	138,7	619,4

Tableau 8. Récapitulatif de tous les éléments sondés en XPS sur la surface de la MAPI

La Figure 107 présente les spectres du C 1s, du N 1s, du I 3d et du Pb 4f en surface de la MAPI à t₀ et après 500 heures de vieillissement sous 1 sun.

Le pic le plus intense de carbone (C 1s) est situé à 285,3 eV et est associé aux liaisons CH₃ – I et C – C [136]. Un deuxième pic est également observé à 286,6 eV, soit une augmentation de 1,3 eV par rapport au pic principal. Il correspond à la liaison C – N de la MAPI [136] [116]. De plus, pour un vieillissement de 500 heures, un épaulement est observé vers 290 eV et peut être

attribué aux contributions des liaisons des groupements C = O et C – OH provenant d'une contamination de surface.

Le spectre correspondant à l'azote N 1s montre un pic à une énergie de liaison de 402,2 eV, ce qui est en accord avec le groupe methylammonium de la MAPI [136].

Le pic du Pb montre le pic du Pb 4f_{7/2} à 138,7 eV, caractéristique de la liaison Pb – I (Pb²⁺). Cependant, il est impossible de différencier la liaison Pb – I associée à la MAPI de celle provenant du PbI₂. Plusieurs études ont reporté que le PbI₂ se décompose lentement en Pb métallique (Pb⁰) et I₂ sous l'effet de l'illumination continue [116]. Il est important de souligner que nous n'observons pas de pic correspondant au Pb métallique (Pb⁰) à 136,8 eV après vieillissement sous illumination de 500 heures.

Le pic de l'iode I 3d_{5/2} est situé à 619,4 eV. Ce pic et celui du Pb 4f_{7/2} se décalent légèrement vers 619,5 eV et 138,8 eV respectivement et augmentent en intensité après vieillissement. Cela peut correspondre à la formation du PbI₂ au cours de ce temps, en cohérence avec les résultats de DRX qui montrent que la quantité de PbI₂ se forme majoritairement en surface, et augmente faiblement au cours du vieillissement.

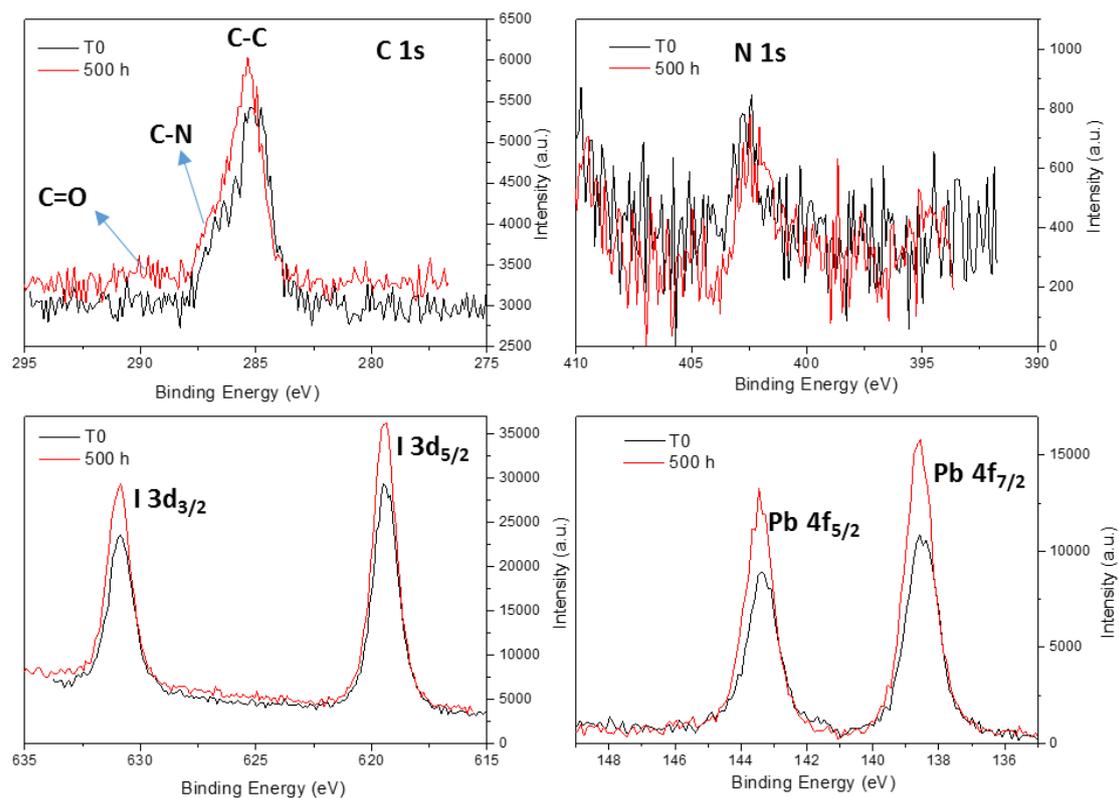


Figure 107. Spectres de C 1s, du N 1s, du I 3d et du Pb 4f enregistrés en surface de la MAPI à t0 (spectres noirs) et après 500 heures sous illumination (spectres rouges)

La différence importante qui a été observée en analyse de surface entre t0 et 500 heures sous illumination est liée au signal du chlore (Cl 2p). La Figure 108 montre le spectre de Cl 2p à t0 et après 500 sous 1 sun. Ce signal, quasi absent en surface à t0, est plus intense après le vieillissement, indiquant la présence de chlore en surface.

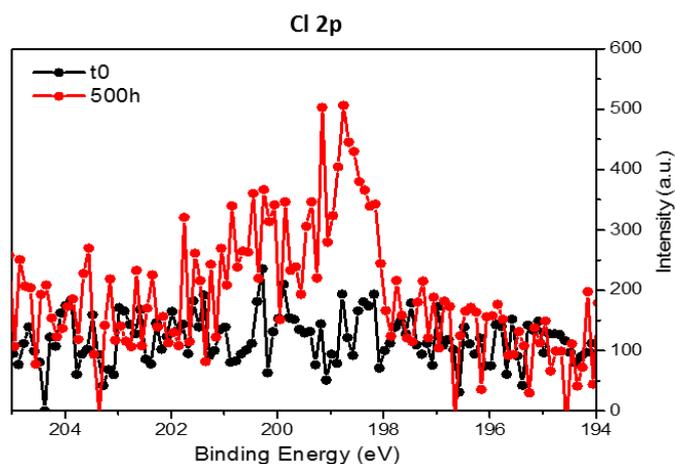


Figure 108. Spectre du Cl 2p en surface de la MAPI à t0 (spectres noirs) et après 500 heures sous illumination (spectres rouges)

Pour conclure quant aux analyses faites jusqu'à présent, nous avons vu en DRX grâce aux mesures rasantes et $\theta / 2\theta$ que la pérovskite chlorée MAPbCl_3 est présente, à la fin du processus de recuit, plus en profondeur de la couche proche de l'interface avec SnO_2 (1) _{thq} et l'EDX a montré la présence du chlore entre 2 et 3 % dans la couche MAPI. Au cours du vieillissement, la DRX a montré la dégradation de la pérovskite chlorée qui s'accompagne de l'apparition de zones grises riches en chlore, observées au MEB. Les analyses de surface XPS ont montré l'augmentation de l'intensité du signal du chlore observée en surface après vieillissement sous illumination.

5.2.3.2 Comparaison des résultats EDX et XPS

Nous avons quantifié par analyse élémentaire EDX le pourcentage atomique des éléments présents dans la couche MAPI avant et après vieillissement en mettant en évidence la formation d'îlots de chlore au cours du vieillissement. Dans le but de confronter les informations collectées par l'analyse EDX aux analyses de surface XPS, nous avons tracé l'évolution des rapports N / Pb, Cl / Pb et I / Pb à t_0 et après 500 heures de vieillissement. Les résultats sont regroupés sur le graphe de la Figure 109.

Les rapports I / Pb calculés à partir des mesures XPS ne montrent pas de variation après vieillissement, et restent égal à 2. Cependant, ce rapport I / Pb calculé par analyse EDX est supérieur à celui calculé par XPS (environ 3), ce qui correspond à la stoechiométrie 3 : 1 entre l'iode et le plomb. De même, le rapport N / Pb calculé par EDX (0,7) est légèrement supérieur à celui calculé par XPS (0,45) et ne présente pas d'évolution majeure entre t_0 et 500 heures sous 1 sun.

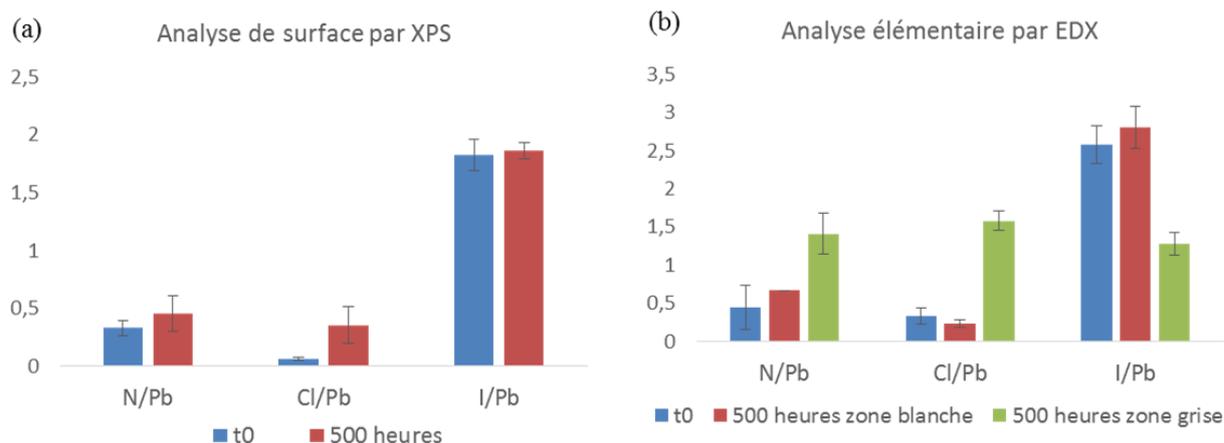


Figure 109. Le graphe (a) présente l'évolution des rapports N / Pb, Cl / Pb et I / Pb calculés à partir des analyses de surface XPS à t0 et après 500 heures sous 1 sun. Le graphe (b) présente l'évolution de ces mêmes rapports. Pour l'analyse EDX, les rapports ont été calculés pour les 2 zones grises et blanches.

Les rapports Cl / Pb et I / Pb sont égaux à 1,7 et 1,3 respectivement après 500 heures dans les zones grises comparé à 0,2 dans les zones blanches. De même, le rapport I / Pb dans les zones blanches (~ 3) est supérieur au double de celui des zones grises (1,4). Les analyses XPS montrent une augmentation importante du rapport Cl / Pb après vieillissement qui passe de 0,06 à environ 0,4 après vieillissement. Il est important de noter que la zone d'analyse par EDX est de l'ordre du nanomètre, tandis que la zone analysée par XPS est un carré de 100 μm de côté. Ce qui veut dire que les zones grises et blanches observées en MEB, ne peuvent pas être dissociées par XPS. Néanmoins, le rapport Cl / Pb qui augmente, ainsi que l'augmentation du pourcentage atomique du chlore qu'on observe après vieillissement permettent d'étayer l'hypothèse de la répartition du chlore à la surface et dans la couche MAPI. Ce chlore, très probablement issu de la dégradation de la pérovskite MAPbCl_3 , se concentre dans les zones grises (d'où le ratio élevé). Pour aller plus loin dans la localisation de ce chlore après le vieillissement, je me suis tournée, en plus des mesures de profil par XPS, vers une analyse très complémentaire à la caractérisation XPS, la profilométrie par ToF-SIMS.

5.2.3.3 Mesure de profil par XPS et ToF-SIMS

Pour consolider les observations faites avec les autres techniques de caractérisations et afin de voir la répartition du chlore dans la couche MAPI avant et après le vieillissement, nous avons effectué des mesures de profil permettant d'atteindre l'interface SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$ / MAPI.

5.2.3.3.1 Mesure de profil par XPS

Les profils XPS ont été obtenus en utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,7$ eV) avec un angle de détection de 45° vis-à-vis du plan de l'échantillon. Les spectres ont été enregistrés avec une énergie de passage de 23,5 eV et un pas de 0,1 eV, balayant une aire de 4mm^2 . L'analyse a été effectuée, après chaque abrasion, sur un carré de $100\ \mu\text{m}$ de côté au centre de l'aire abrasée. Une double compensation de charge (positif-négatif) a également été utilisée.

Pour réaliser les profils XPS, deux types d'abrasion peuvent être utilisés soit à partir d'un faisceau ionique monoatomique (Ar^+), soit en utilisant des faisceaux d'ions de type cluster de gaz (GCIB). Pour les profils en profondeur des empilements Verre/ITO / $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI, les deux types d'abrasion décrites ci-dessus ont été appliqués.

En premier lieu, une abrasion de 2 minutes avec le faisceau d'argon monoatomique (2 keV / 10 nA) est appliquée, assurant une abrasion uniforme de la zone analysée. Cette abrasion sévère permet de traverser rapidement la couche pérovskite et s'approcher de la zone d'interface avec le $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$.

Après cette abrasion de 2 minutes, l'interface $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI est atteinte. Une deuxième abrasion « douce » est réalisée pour une durée de 10 minutes (une abrasion toutes les 2 minutes) dans les mêmes conditions en utilisant le GCIB (2 keV / 10 nA) afin de suivre le profil de répartition des éléments dans cette zone d'interface. Le schéma de la Figure 110 représente les mesures de profil par abrasion avec l' Ar^+ (partie rouge de la flèche) qui permet de traverser une partie importante de la couche MAPI (environ 200 nm) et GCIB (partie jaune de la flèche) permet d'abraser une plus faible épaisseur pour s'approcher plus lentement de l'interface avec le $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$.

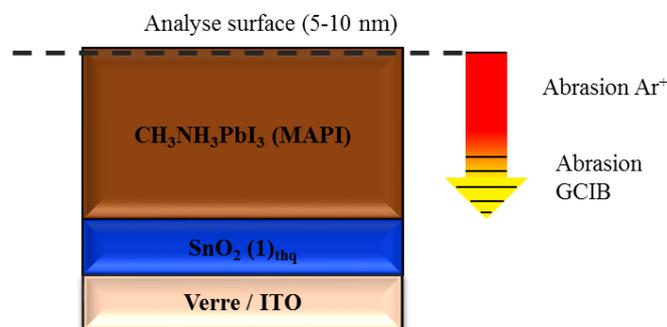


Figure 110. Schéma représentatif des mesures en profil réalisées avec une abrasion Ar^+ puis abrasion douce avec le GCIB

Le signal de l'étain Sn 3d à 486 (Sn 3d_{5/2}) et 496 (Sn 3d_{3/2}) eV caractéristique du SnO₂ commence à apparaître au bout de 4 minutes d'abrasion, indiquant ainsi que la zone d'interface SnO₂ (1)_{thq} / MAPI a été atteinte, comme illustré à la Figure 111.

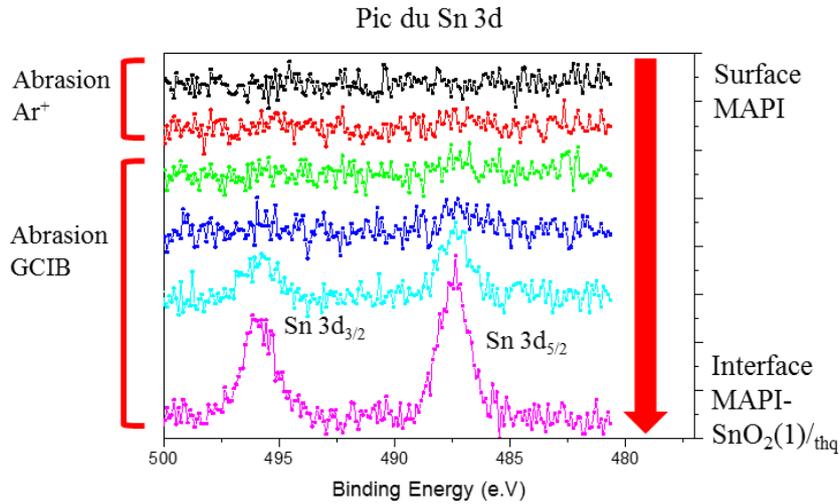
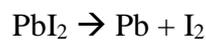


Figure 111. Evolution du spectre du Sn 3d en fonction de la profondeur abrasée. L'apparition des pics caractéristiques du SnO₂ indique que l'interface SnO₂ (1)_{thq} / MAPI est atteinte

Les différents éléments sondés dans les mesures de profil XPS réalisées sur le substrat SnO₂ (1)_{thq} / MAPI à t0 et après vieillissement 500 heures sont présentés en annexe. Pour le profil à t0, le signal du Pb 4f_{7/2} avant abrasion à 138,7 eV est caractéristique du Pb²⁺. Cependant, l'abrasion avec l'Ar induit la dégradation de la MAPI qui engendre la formation du PbI₂ puis l'apparition du pic de Pb métallique (Pb⁰) à 136,8 eV (Figure 112). Notons que le même comportement est observé pour ce pic pour l'échantillon vieilli pour 500 heures, prouvant que la dégradation de la MAPI en PbI₂ et ensuite en Pb⁰ est purement due au faisceau de rayon X. Ceci a été rapporté dans la littérature [116] à propos des mécanismes de dégradation du PbI₂, selon l'équation suivante :



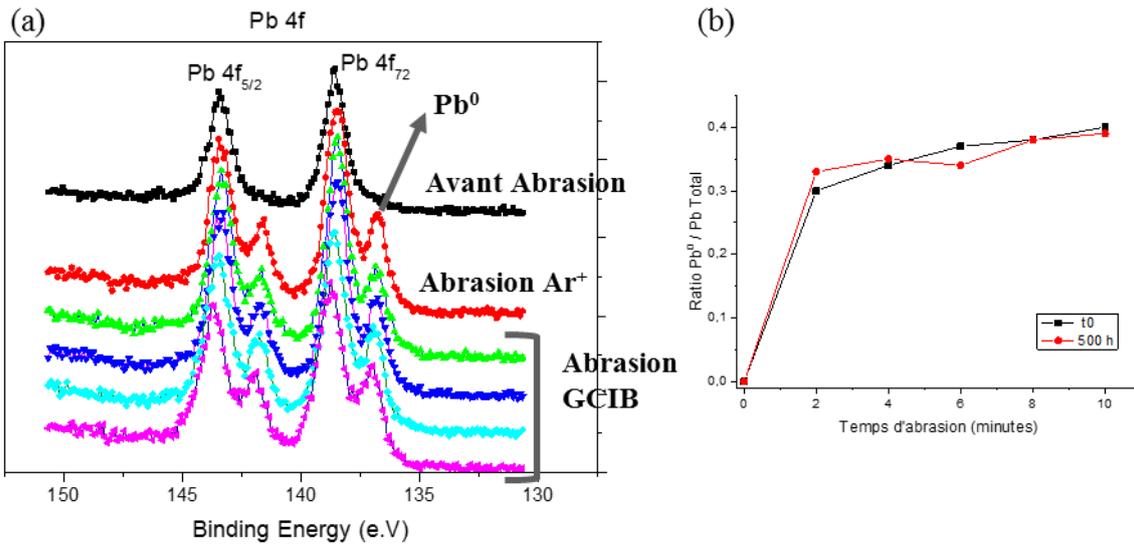


Figure 112. (a) Spectre du Pb 4f avant abrasion et après abrasion avec l'Ar⁺ et le GCIB indiquant la formation du Pb métallique après l'abrasion par Ar⁺ et (b) Evolution du ratio Pb⁰ par rapport à la quantité totale de Pb au cours de l'abrasion par Ar⁺ (après 2 minutes) et GCIB (entre 2 et 10 minutes)

Il est intéressant de noter qu'à partir de 4 min d'abrasion (avec le GCIB), nous n'observons pas une augmentation du pic du Pb métallique à 136,8 e.V. Ceci montre que l'abrasion avec le GCIB n'induit pas de dégradation supplémentaire du Pb (pic du Pb métallique constant), comme l'illustre l'évolution du rapport Pb⁰ / Pb_{total} de la Figure 112.

Le but de ces mesures de profil étant de suivre l'évolution du chlore dans la couche MAPI avant et après vieillissement, nous présentons tout d'abord à la Figure 113 la répartition du chlore en fonction des différentes abrasions réalisées sur l'échantillon à t₀. Nous pouvons voir le pic du chlore très faible et même inexistant (% atomique inférieur à 1 %) pour la première mesure de la surface de la MAPI. A partir de la 4^{ème} mesure, nous commençons à sonder l'interface avec le SnO₂ (1)_{thq} et, à ce moment, le signal du chlore devient de plus en plus intense.

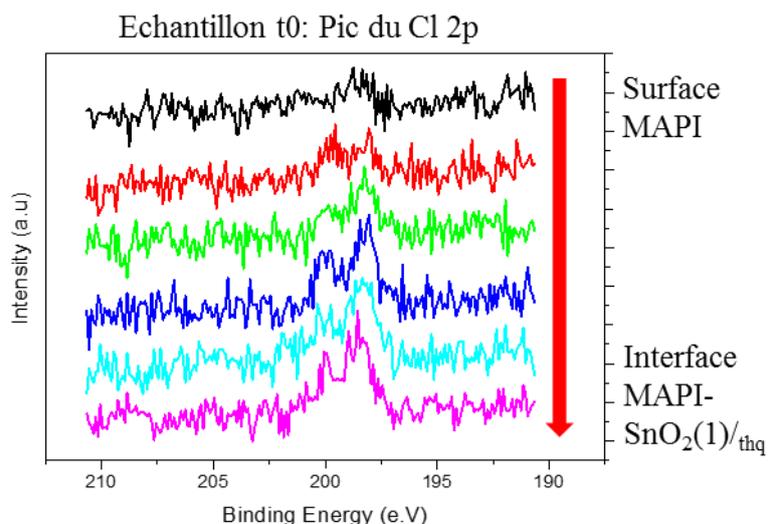


Figure 113. Profil XPS du Cl 2p, en noir le spectre du Cl à l'extrême surface. Les spectres successifs indiquent la zone proche de l'interface SnO₂(1)_{thq}/MAPI

Ceci montre qu'à t0 et avant vieillissement, le chlore qui se trouve dans la couche, se trouve proche de l'interface avec la couche de SnO₂(1)_{thq}.

Cependant, après 500 heures de vieillissement, le chlore se trouve réparti de manière homogène dans la couche MAPI, contrairement à t0. La Figure 114 présente l'évolution du pourcentage atomique des différents éléments sondés, (a) pour t0 et (b) pour 500 h sous illumination continue. L'évolution du % atomique du chlore (rose) à t0 montre que cette augmentation est progressive en fonction de la profondeur de la couche (% atomique passe de 0,8% à 6%), contrairement à celle après 500 heures de vieillissement, où le pourcentage atomique est quasi constant dans toute la couche (% atomique de 4% à 6%).

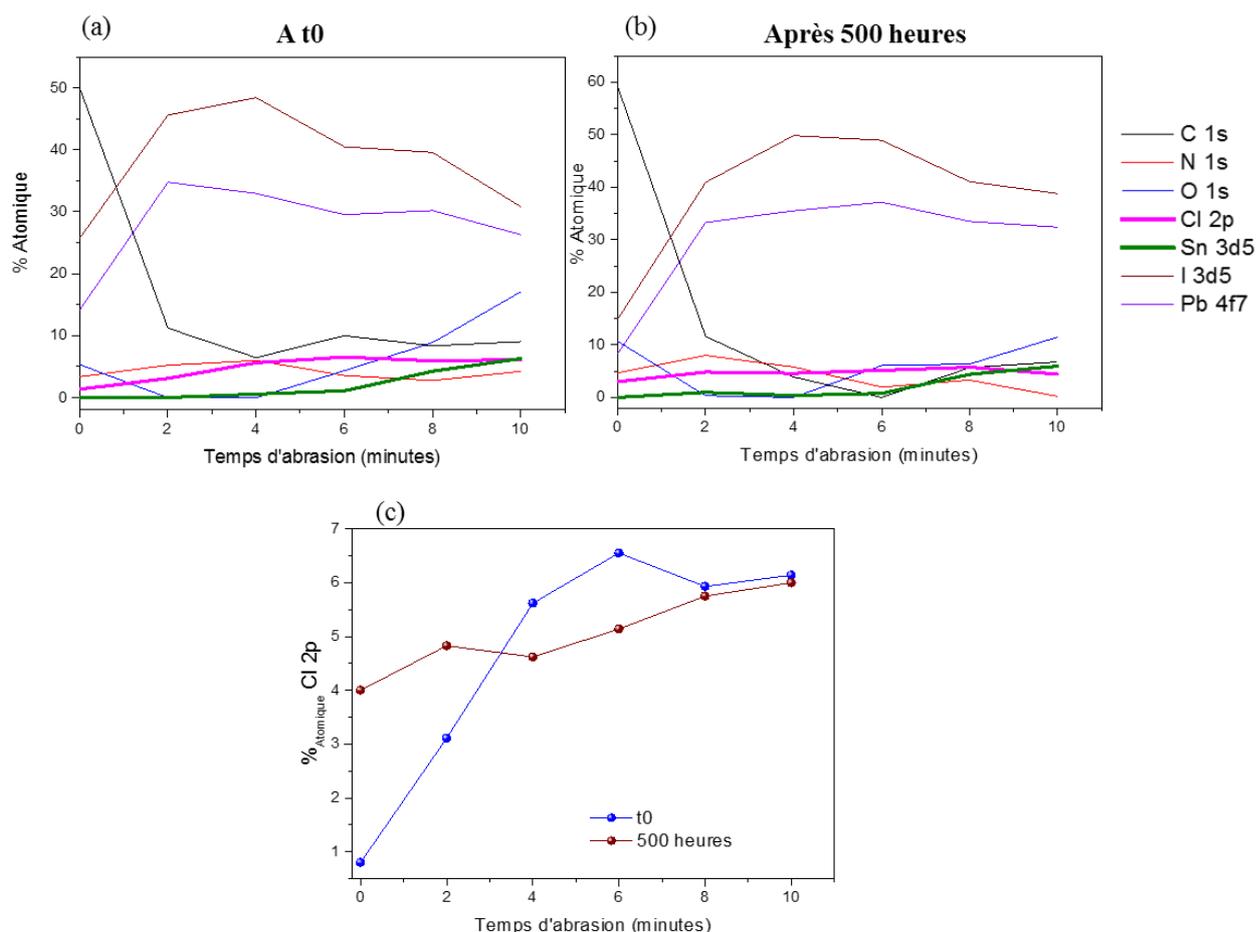


Figure 114. Répartition des éléments dans la couche MAPI à (a) t0 et (b) après 500 heures de vieillissement sous illumination

5.2.3.4 Caractérisation de la MAPI par ToF-SIMS

L'importance de l'analyse par ToFSIMS est de pouvoir repérer les radicaux qui se forment au cours de l'abrasion et comparer leur répartition à t0 et après 500 heures de vieillissement. Contrairement à l'analyse par XPS, la profilométrie par ToFSIMS est purement qualitative et ne permet pas de quantifier les éléments présents, mais d'identifier les radicaux présents.

Pour les profilométries ToF-SIMS, le faisceau d'analyse est un faisceau d'ions Bi⁺ à 25 keV et le faisceau d'abrasion du Cs⁺ à 500 eV. Tous deux ont une incidence de 45° vis-à-vis du plan de l'échantillon. Le courant d'analyse est de 1,6 pA et le courant d'abrasion de 5,9 nA. La zone analysée est un carré de 80 μm de côté situé au centre de la zone abrasée qui est un carré de 200 μm de côté. A la fin de l'analyse, la couche mince de MAPI est traversée entièrement et le substrat verre / ITO est visible.

Les faisceaux sont utilisés simultanément et les cycles d'analyse et d'abrasion sont alternés. Entre chaque cycle, une seconde de pause est observée, le temps que le canon à électrons compense les charges.

L'analyse des ions est faite en polarité positive afin de mieux suivre l'évolution du cation organique, ainsi que du signal Pb-Cl^+ et Pb-I^+ . Les résultats sont présentés à la Figure 115.

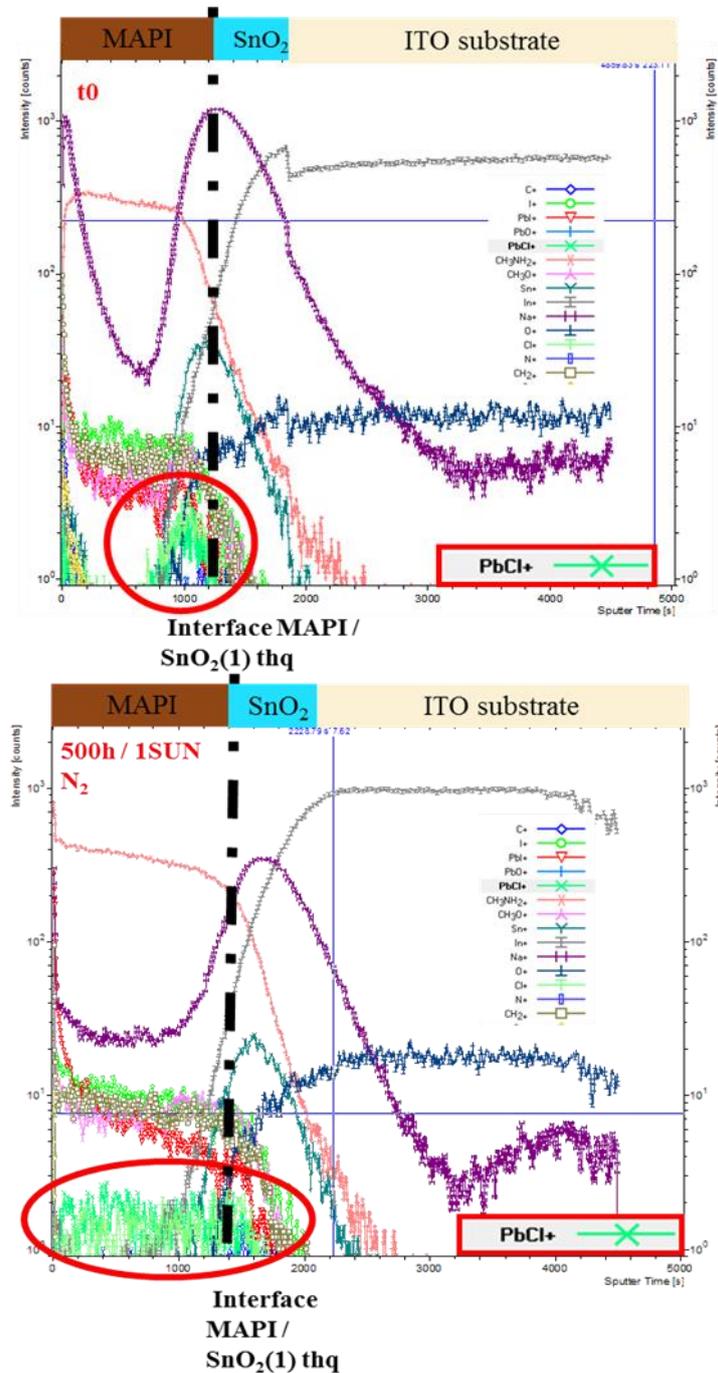


Figure 115. Profils en profondeur ToF-SIMS couches minces MAPI à t_0 et après 500 sous illumination. La ligne noir pointillée indique la zone d'interface $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ /MAPI

La zone d'interface est atteinte après 1200 seconde d'abrasion, et se manifeste par l'apparition du signal Sn^+ , caractéristique de la couche $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$. Au-delà de 2000 secondes, la couche SnO_2 est complètement abrasée (disparition du signal Sn^+) et le signal de In^+ (signature de l'ITO) est constant.

A partir de ces profils, nous pouvons remarquer une différence entre la répartition des signaux du Pb-Cl^+ et du Cl^+ entre la MAPI à t_0 et après vieillissement. Ces deux signaux (en vert) se trouvent plus concentrés à l'interface MAPI / $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ à t_0 . Par contre, après 500 heures sous illumination, les signaux Pb-Cl^+ et Cl^+ sont répartis d'une manière homogène, ce qui est cohérent avec l'apparition du chlore en surface, ainsi que l'apparition des zones chlorées en MEB parallèlement à la disparition de la pérovskite chlorée. Cependant, il faut noter que le signal Pb-Cl^+ observé pour la couche MAPI vieillie ne provient pas obligatoirement de la MAPbCl_3 , ce signal peut provenir du chlore qui s'est réparti dans toute la couche de MAPI après vieillissement et qui a formé, avec le Pb de la MAPI, un fragment Pb-Cl^+ . En outre, les mesures à t_0 et après vieillissement, indiquent clairement une modification dans la couche MAPI et une répartition du chlore dans toute la couche après vieillissement.

Ces caractérisations ont montré les évolutions des couches MAPI après vieillissement et nous ont permis d'établir des hypothèses quant à la baisse des efficacités après avoir vieilli l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$ après quelques centaines d'heures. La dégradation de la pérovskite chlorée et la variation de la répartition du chlore entre t_0 et après vieillissement semble avoir un impact non négligeable sur la dégradation de ces empilements. Afin d'étudier plus en détail l'impact de la couche N sur la stabilité de l'interface couche N / MAPI, nous présenterons dans le chapitre 6, une étude de plusieurs couches N et de leur traitement de surface.

Conclusion Chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail les origines de l'instabilité des cellules pour nos deux systèmes de référence MAPI sur AZO et sur SnO₂ (1) _{thq}. Pour cela, nous avons effectué des vieillissements différentiels, une méthodologie qui consiste à faire vieillir les premières couches de l'empilement séparément avant de finaliser le dispositif afin de repérer la couche et / ou l'interface responsable de la dégradation. Dans ce but, les deux couches N AZO et SnO₂ (1) _{thq} ont été vieilles dans un premier temps. Il en a résulté une bonne stabilité des couches SnO₂ (1) _{thq} et couches AZO vieilles. Les vieillissements des demi-cellules AZO / MAPI ont montré une forte de dégradation au bout des premières centaines d'heures de vieillissement. Cependant, les couches MAPI semblent être stables pour cette même période de temps. Pour le système AZO / MAPI, nous avons attribué cette perte d'efficacité à la dégradation de l'interface couche N / Pérovskite à cause de la formation du PbI₂ en profondeur dans ce système, proche de la couche AZO. Les caractérisations telles que la XPS ou le ToF-SIMS n'ont pas pu être effectuées en raison de la forte instabilité de ce système.

D'autre part, les demi-cellules SnO₂ (1) _{thq} / MAPI vieilles ont montré une perte de 35% du PCE initial au bout des premières centaines de vieillissement, et puis un plateau jusqu'à plus de 2000 heures sous 1 sun. Dans le but de comprendre l'origine de cette perte d'efficacité lors des premières centaines d'heures, nous avons caractérisé l'empilement SnO₂ (1) _{thq} / MAPI par DRX, absorption, et MEB. Ces caractérisations ont montré la dégradation de la pérovskite chlorée MAPbCl₃ qui se décompose rapidement sous illumination puis tend à se stabiliser. Le MEB couplé à l'EDX a permis de mettre en évidence l'apparition de zones grises riches en Cl pendant le vieillissement. Les mesures de profil par XPS et ToF-SIMS ont montré la localisation du chlore proche de l'interface SnO₂ (1) _{thq} / MAPI à t₀, ce qui est en accord avec les mesures d'incidence rasante effectuées en DRX et présentées dans le chapitre 4. Suite au vieillissement, le chlore provenant de la dégradation de la pérovskite chlorée migre dans la couche MAPI, pour se répartir plutôt d'une manière homogène, comme l'ont montré les mesures en profondeur.

Dans le but de mieux comprendre le rôle des interfaces couche N / MAPI, une étude détaillée de plusieurs couches N ainsi que leur différent traitement sera présentée dans le chapitre 6 ainsi que l'impact sur la stabilité des cellules.

Chapitre VI. Optimisation de l'interface couche N / MAPI

L'approche du vieillissement différentiel, présenté dans le chapitre 5, a montré l'impact de l'interface couche N / MAPI dans la dégradation des cellules au bout des premières centaines d'heures. La perte du PCE des cellules réalisées à partir des empilements $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ / MAPI vieilles est de 35 % au bout des premières 300 heures. Les différentes caractérisations sur ces empilements ont montré le rôle critique de la pérovskite MAPbCl_3 , présente à cette interface, et dont la dégradation induit la migration du chlore à travers la couche MAPI, à l'origine de la diminution des performances électriques.

Dans ce chapitre, nous étudions l'impact de la nature de la couche N et son traitement de surface sur la stabilité de l'empilement couche N / MAPI. A cette fin, nous introduirons le traitement UV / ozone sur la couche de $\text{SnO}_2(1)$ (désigné par $\text{SnO}_2(1)_{\text{UVO}_3}$) ainsi qu'une nouvelle couche N : le $\text{SnO}_2(2)$. Les différentes couches N ont également été étudiées par analyse XPS afin d'identifier les spécificités de chacune en ce qui concerne la composition et l'environnement chimique des composantes de la surface.

La deuxième partie du chapitre étudie la stabilité sous illumination des deux systèmes présentés à base de $\text{SnO}_2(1)_{\text{UVO}_3}$ et $\text{SnO}_2(2)$ par la méthode du vieillissement différentiel.

6.1 Modification de l'interface couche N / MAPI

6.1.1 Objectifs de l'étude

Comme nous avons eu l'occasion de le montrer jusqu'à présent, la nature de la couche N impacte fortement la cristallisation de la Pérovskite, sa morphologie et sa structure. De plus, les études de stabilité des systèmes de référence ont montré le rôle primordial de l'interface couche N / MAPI dans les mécanismes de dégradation, notamment la dégradation de la pérovskite chlorée à cette interface. Dans le but de comprendre plus en détail cet impact, nous avons étudié la composition de la surface de la couche N de SnO₂ (1)_{thq} en sondant l'extrême surface (5-10 nm) par XPS. Ces mêmes études ont été faites sur la couche N AZO et sont présentées en annexe 2.

Dans la suite de cette étude, deux méthodes de modification d'interface couche N / MAPI sont proposées afin d'étudier les modifications induites par ce changement à t₀ et après vieillissement. La première voie de modification consiste à remplacer le traitement thermique de la couche SnO₂ (1) par un traitement de surface classiquement utilisé, le traitement UV/Ozone. Le principal avantage du traitement UV/O₃ est son efficacité pour éliminer une variété de contaminants de surface. De plus, ce procédé est simple à utiliser et à faible coût.

Le deuxième changement d'interface consiste à modifier la nature de la couche N. La couche N SnO₂ (1) est remplacée par la couche de SnO₂ (2). La différence entre le SnO₂ (1) et le SnO₂ (2) est d'une part le solvant utilisé dans la solution : le butanol pour le SnO₂ (1) et l'eau pour le SnO₂ (2) et d'autre part les additifs ajoutés et les contre-ions (présents dans les formulations en très faibles quantités).

Les 5 systèmes étudiés dans cette partie sont représentés à la Figure 116 et sont les suivants : SnO₂ (1) sans traitement (blanc), SnO₂ (1) traitement thermique (référence), SnO₂ (1) traitement UV/O₃, SnO₂ (2) sans traitement et SnO₂ (2) traitement UV/O₃.

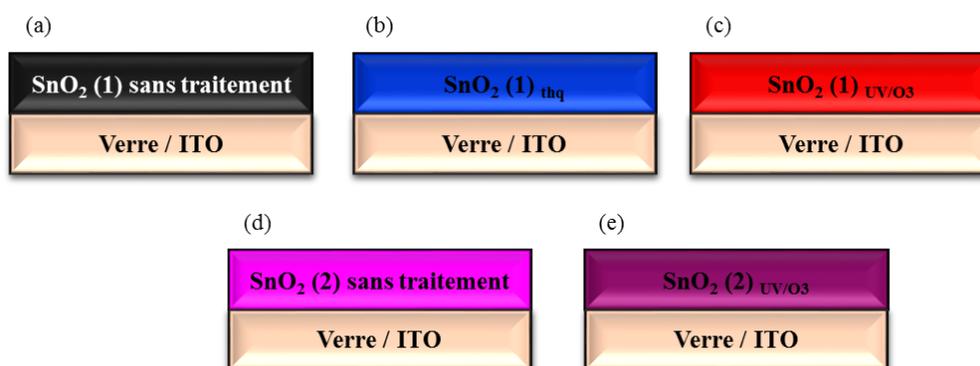


Figure 116. Schéma des couches N étudiées : (a) SnO₂ (1) sans traitement, (b) SnO₂ (1) traitement thermique (référence), (c) SnO₂ (1) traitement UV/O₃, (d) SnO₂ (2) sans traitement et (e) SnO₂ (2) traitement UV/O₃.

6.1.2 Analyse de surface des couches SnO₂

6.1.2.1 Analyse de surface de la couche N de référence SnO₂ (1)_{thq}

Nous présentons tout d'abord l'étude de surface de la couche de SnO₂ (1) déposée sur verre / ITO puis recuite à 220°C pendant 20 minutes (couche N de référence). Le spectre de survol de cette couche est présenté à la Figure 117. Les contributions principales attendues en XPS en surface de la couche SnO₂ (1) sont l'Etain (Sn) et l'Oxygène et la présence d'éléments attribuables aux additifs et solvants résiduels.

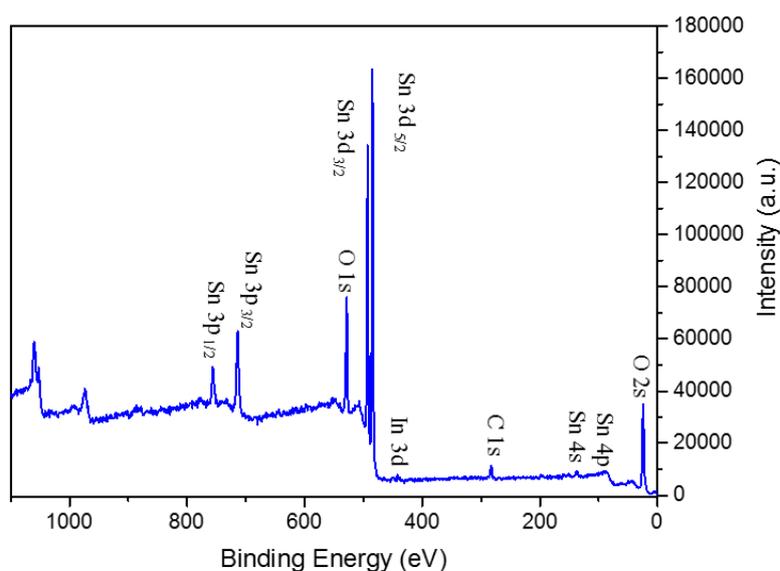


Figure 117. Spectre de survol de la couche N de référence SnO₂ (1)_{thq}

À l'aide du logiciel de traitement de données Multipack, les signaux des éléments sont déconvolués par distribution gaussienne afin de révéler leurs états de valence et compositions. Nous présentons dans la Figure 118 les spectres des éléments présents en surface de la couche N de SnO₂ (1). Les différentes contributions des éléments et leurs pourcentages atomiques sont présentés dans le Tableau 9.

Les signaux du Sn 3d se trouvent à 486 eV (Sn 3d_{5/2}) et 494 eV (Sn 3d_{3/2}) attribués aux ions Sn⁴⁺ propre à la liaison Sn - O. Le pic de l'oxygène présente deux contributions principales ; un pic à 531 eV qui doit être affecté à la liaison O - Sn, et un deuxième pic d'intensité plus faible à 532 eV et peut être associé à des impuretés d'oxygène telles que des ligands OH dus à une adsorption d'eau sur la couche ; ainsi qu'à la liaison C - O.

Le pic du carbone présente deux composantes principales à 284,8 et 286,4 eV, correspondant aux liaisons C - C et C - O, respectivement.

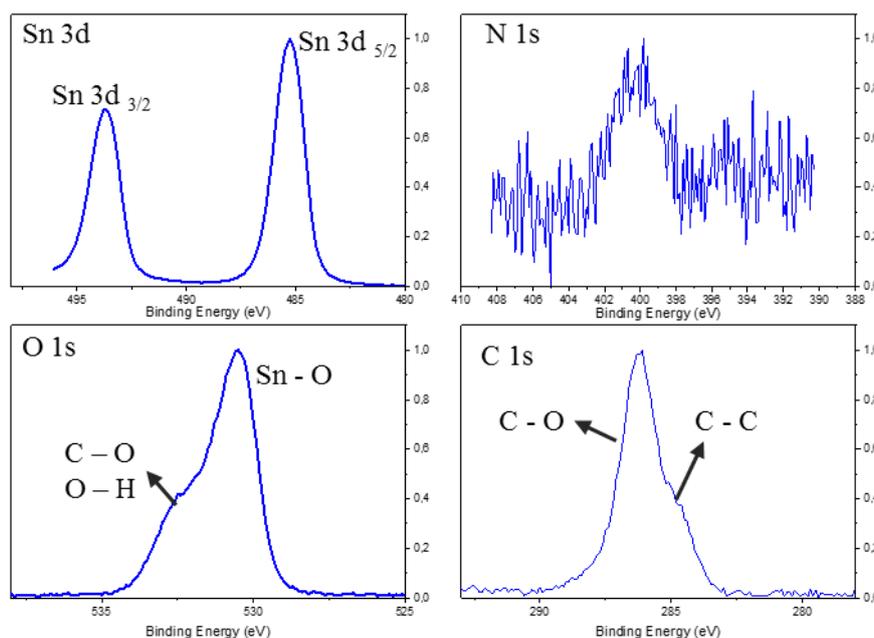


Figure 118. Spectres XPS des éléments Sn 3d, N 1s, C 1s, et O 1s présents en surface de la couche SnO₂ (1)

Il faut noter qu'il a été difficile de fitter le pic correspondant à la liaison O - H, par la suite sa modification est considérée négligeable et seul le pic de l'oxygène de la liaison C - O est pris en compte.

Nous avons également constaté la présence de d'Azote, pic à 400 eV (qui peut correspondre à la liaison N – C), sans pouvoir connaître son origine. En effet, pour des raisons de confidentialité, il a été impossible de connaître la nature des additifs dans ces solutions de nanoparticules. Sur quelques échantillons, nous avons noté la présence du pic d'Indium selon la zone sondée, ce qui signifie que la couche N n'est pas compacte et la densité n'est pas homogène sur toute la couche.

	<i>Sn</i>	<i>OI</i>	<i>OII</i>	<i>CI</i>	<i>CII</i>	<i>N</i>
Energie de liaison (eV)	486,7 494	531	532,2	284,8	286,4	402,4
Composé	SnO ₂	SnO ₂	O – H O – C	C – C	C – O	Additifs
% Atomique	20	34	20	7	17	2

Tableau 9. Energies de liaison des composantes de chaque élément de la couche SnO₂ (1) et les pourcentages atomiques correspondants

A partir de ce tableau, nous pouvons calculer le rapport Sn / OI. Sa valeur est égale à 0,58, ce qui est supérieur à celle attendue pour le SnO₂ (0,5). Ces analyses de surface de la couche de SnO₂ (1) traité thermiquement ont montré un taux important de carbone (24 %) présent en surface, dont la principale contribution est la liaison C – O. Ce carbone pourrait avoir plusieurs origines : la présence d'additifs dans la solution du SnO₂ (1), le solvant (le butanol) ou encore une contamination de surface.

Dans la suite de cette étude, nous proposons deux modifications de couche N en changeant le type du traitement de surface et la nature de la couche N, comme discuté ci-dessus.

6.1.2.2 Effet de la nature de la couche SnO₂ et de son traitement

Nous avons étudié l'impact de la nature de la couche de SnO₂ et de son traitement sur les composantes des différents éléments présents en surface. Les pourcentages atomiques de ces composantes sont présentés dans le Tableau 10 pour les deux couches de SnO₂ (1) et (2).

<i>Pourcentage atomique (%)</i>	<i>Rapport Sn / O</i>	<i>OI (Sn-O)</i>	<i>OII (C-O)</i>	<i>CI (C-C)</i>	<i>CII (C-O)</i>	<i>CIII (C=O)</i>	<i>N</i>
SnO ₂ (1) sans traitement	0,57	21	21	13	27	/	3
SnO ₂ (1) thermique (référence)	0,57	34	20	7	17	/	2
SnO ₂ (1) UVO ₃	0,50	50	12	7	2	1	/
SnO ₂ (2) sans traitement	0,57	43	11	12	4	1	/
SnO ₂ (2) UVO ₃	0,56	43	10	12	4	1	/

Tableau 10. Variation des pourcentages atomiques des différentes composantes des éléments présents en surface des couches de SnO₂ étudiées

Le calcul du rapport Sn / O pour toutes les couches étudiées est de l'ordre de 0,5 ; ce qui est cohérent avec la stœchiométrie du SnO₂.

Pour l'analyse de surface du SnO₂ (1), on peut constater la disparition du signal de l'azote (N 1s) à 400 eV après le traitement UV/O₃. Les mesures EDX réalisées sur le SnO₂ (1) sans traitement indiquent la présence de 3 % d'azote dans la couche. Etant donné que cette analyse sonde la totalité de l'échantillon, la comparaison avec la mesure XPS de surface permet de confirmer la présence d'azote dû aux additifs en surface de la couche de SnO₂ (1). Par contre, le SnO₂ (2) ne présente pas de teneur en Azote en surface.

Une deuxième différence que nous avons notée par rapport à l'impact de la nature du SnO₂ et son traitement est la variation du taux de carbone et de l'oxygène ainsi que leurs composantes. Notons que pour le SnO₂ (2), le solvant étant l'eau, le taux de carbone pourrait provenir de la présence d'additifs et / ou contamination de surface, et sera discuté par la suite. Les environnements chimiques du carbone et de l'oxygène pour les deux SnO₂ en fonction du type de traitement sont reportés à la Figure 119.

Pour le SnO₂ (1) sans traitement considéré comme un blanc, nous remarquons que le taux de carbone est de 40 % et la composante principale est le carbone lié à la liaison C – O à 286,4 eV. Le traitement thermique diminue ce pourcentage de 40 % à 24 % mais sa composante principale est la même (C – O). Le pic à 284,8 eV correspondant à la liaison C – C est le moins intense sur ces deux substrats.

Le traitement UV/O₃ sur le SnO₂ (1), quant à lui, réduit le taux de carbone jusqu'à 10 %, tout en réduisant de manière considérable le carbone de la liaison C – O. Cela est clair sur la Figure 119 qui montre que le pic du carbone à 286,4 eV (liaison C – O) décroît notablement après traitement UV/O₃, avec apparition d'un épaulement vers 289 eV correspondant au carbone de la liaison C = O. la composante du carbone la plus importante est celle de la liaison C – C à 284,8 eV. Ce traitement détruit les liaisons C – O par oxydation et formation du CO₂ (g). En effet, les énergies des photons induites par la lumière ultraviolette (185 et 254 nm) étant de 647 et 472 kJ / mol, respectivement, sont supérieures à l'énergie de liaison des C – C, C – O et C – H de 346, 358 et 411 kJ / mol, respectivement. Par conséquent, la lumière UV peut casser ces liaisons chimiques lors du traitement (dégradation en CO₂), ce qui explique la diminution des composantes du carbone, surtout la composante due à la liaison C – O après traitement UV/O₃ sur le SnO₂ (1) [137] [138].

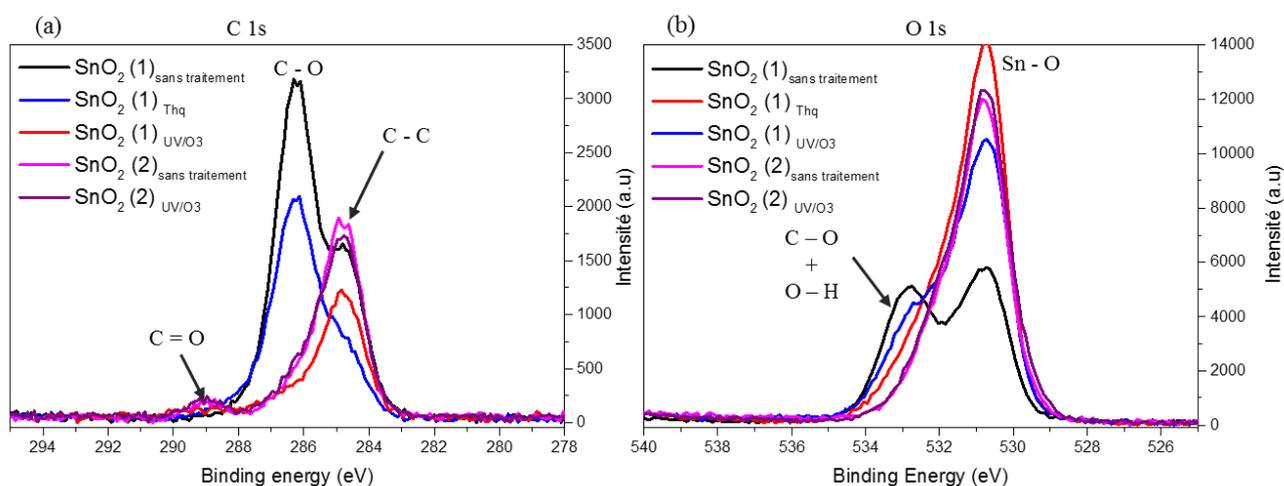


Figure 119. Spectres XPS (a) du Carbone C 1s et (b) de l'Oxygène O 1s pour SnO₂ (1) sans traitement, SnO₂ (1) traitement thermique, SnO₂ (1) traitement UV/O₃, SnO₂ (2) sans traitement et SnO₂ (2) traitement UV/O₃

Cependant, pour la couche de SnO₂ (2) non traité, nous remarquons la présence d'un taux de carbone (16%), bien inférieur à celui du SnO₂ (1) non traité. Ce taux de carbone et celui d'oxygène (~ 54%) en surface restent inchangés avant et après traitement par UV/O₃. De même pour les composantes de ces éléments, nous retrouvons des contributions identiques inchangées par le traitement. Pour le SnO₂ (2) non traité et SnO₂ (2) traité par UV/O₃, le pic de carbone le plus intense est celui de la liaison C – C à 284,8 eV, avec présence d'un épaulement à 286,4 eV (liaison C – O) et d'un faible pic à 289 eV, signature de la double liaison C = O. Il en est de

même pour le signal de l'oxygène, dont ses composantes ne dépendent pas du traitement pour ce SnO₂ (2).

Par conséquent, le traitement par UV/O₃ n'a pas d'effet ni sur le taux de carbone de surface ni sur la nature des composantes du carbone et de l'oxygène, contrairement au SnO₂ (1). La différence de solvant et d'additifs entre le SnO₂ (1) et (2) a un impact direct sur les composantes du carbone, qui fait que ces liaisons ne sont pas influencées par le traitement UV/O₃. Suite à ces résultats d'analyse de surface, nous pouvons conclure que la différence prépondérante entre ces deux SnO₂ est la variation du taux de carbone surfacique qui semble dépendre à la fois de la nature du SnO₂ et du type de traitement effectué.

Dans le but de quantifier d'une manière plus précise la répartition du carbone en surface selon la couche N, nous avons effectué la mesure XPS sur la surface de 3 échantillons de chaque système, et pour chaque échantillon la mesure a été effectuée sur deux zones différentes. La Figure 120 présente le taux de carbone moyen calculé pour les 5 systèmes.

En résumé, pour le SnO₂ (1) non traité, le taux de carbone en surface est de 37% en moyenne. Après un traitement thermique de 220°C pour 20 minutes (celui du système de référence), le taux de carbone diminue jusqu'à environ 20 %. Un traitement UV/O₃ de 30 minutes sur ce même SnO₂, diminue le taux de carbone jusqu'à 10 %. Par contre, pour le SnO₂ (2), le taux de carbone de surface est de 16 % en moyenne pour les deux couches, sans traitement et traité 30 minutes par UV/O₃.

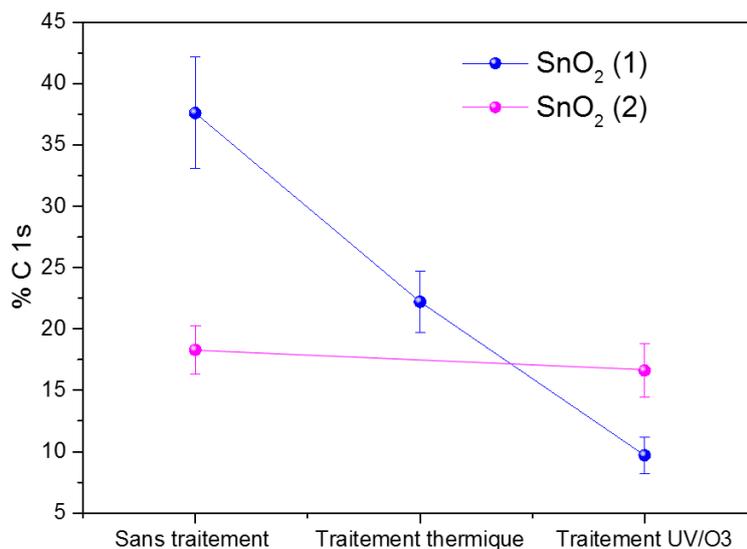


Figure 120. Variation du taux de carbone C 1s sur le SnO₂ (1) et (2) en fonction du type de traitement

Ce fait marquant indique une chimie de surface différente entre ces deux couches de SnO₂. Pour le SnO₂ (1) le traitement thermique permet d'éliminer 50 % du carbone présent à la surface avant le traitement. Quant au traitement UV/O₃, il a permis de réduire la quantité de carbone présente en surface de 70 % par rapport à son taux initial avant traitement. Ce résultat est très différent dans le cas du SnO₂ (2) où le traitement par UV/O₃ n'a quasiment pas d'influence sur ce taux de contamination par le carbone.

6.1.3 Mesure de profil par XPS des couches SnO₂

Nous avons réalisé des mesures de profil XPS afin de regarder la répartition du carbone dans les couches des deux SnO₂ (1). Ces mesures de profils permettent de déterminer si le carbone observé en surface provient que de contamination de surface ou est présent dans le cœur de la couche.

La profondeur de la couche N est sondée jusqu'à l'interface avec l'ITO. Les abrasions ont été effectuées sur une aire égale à 4 mm² toutes les 2 minutes en utilisant le GCIB (tension égale à 0,5 kV) pendant une durée totale d'abrasion de 35 minutes. L'analyse a été effectuée sur un carré de 100 μm de côté au centre de l'aire abrasée. L'évolution des différents éléments (C 1s, N 1s, O 1s, In 3d_{5/2} et Sn 3d_{5/2}) dans la couche est représentée dans les Figure 121 et Figure 122 pour le SnO₂ (1) et le SnO₂ (2) respectivement.

Nous commençons par la présentation des mesures de profil sur le SnO₂ (1) ; au bout de 10 minutes d'abrasion, nous remarquons la diminution progressive du signal de l'étain (Sn 3d_{5/2}) et l'apparition du signal de l'Indium indiquant la zone d'interface SnO₂ (1) / ITO. Ces mesures montrent une distribution différente du carbone dans la couche selon le type de traitement effectué. Pour le SnO₂ (1) n'ayant subi aucun traitement, une quantité très importante de carbone est présente en surface comme montré précédemment (~ 38%). Nous pouvons remarquer la présence de 10 % de carbone dans la couche entre 2 et 10 minutes d'abrasion (taux constant). Cependant, pour le traitement thermique, le taux de carbone de 20 % à 5 % après 2 minutes d'abrasion. Cela montre que le recuit à 220°C élimine une partie du solvant (ici le butanol) qui reste non évaporé après dépôt de la couche et séchage de 1 minute à 80°C.

Le taux de carbone en surface de la couche de SnO₂ (1) traité par UV/O₃, égal à 10%, diminue dès la première (de 10% à 1%) montrant ainsi que ce traitement a complètement détruit les liaisons C – C et C – O et que les 10 % de carbone qui existent en surface pourraient provenir

de la contamination par le sachet dans lequel les substrats ont été mis pour le transport jusqu'à Grenoble.

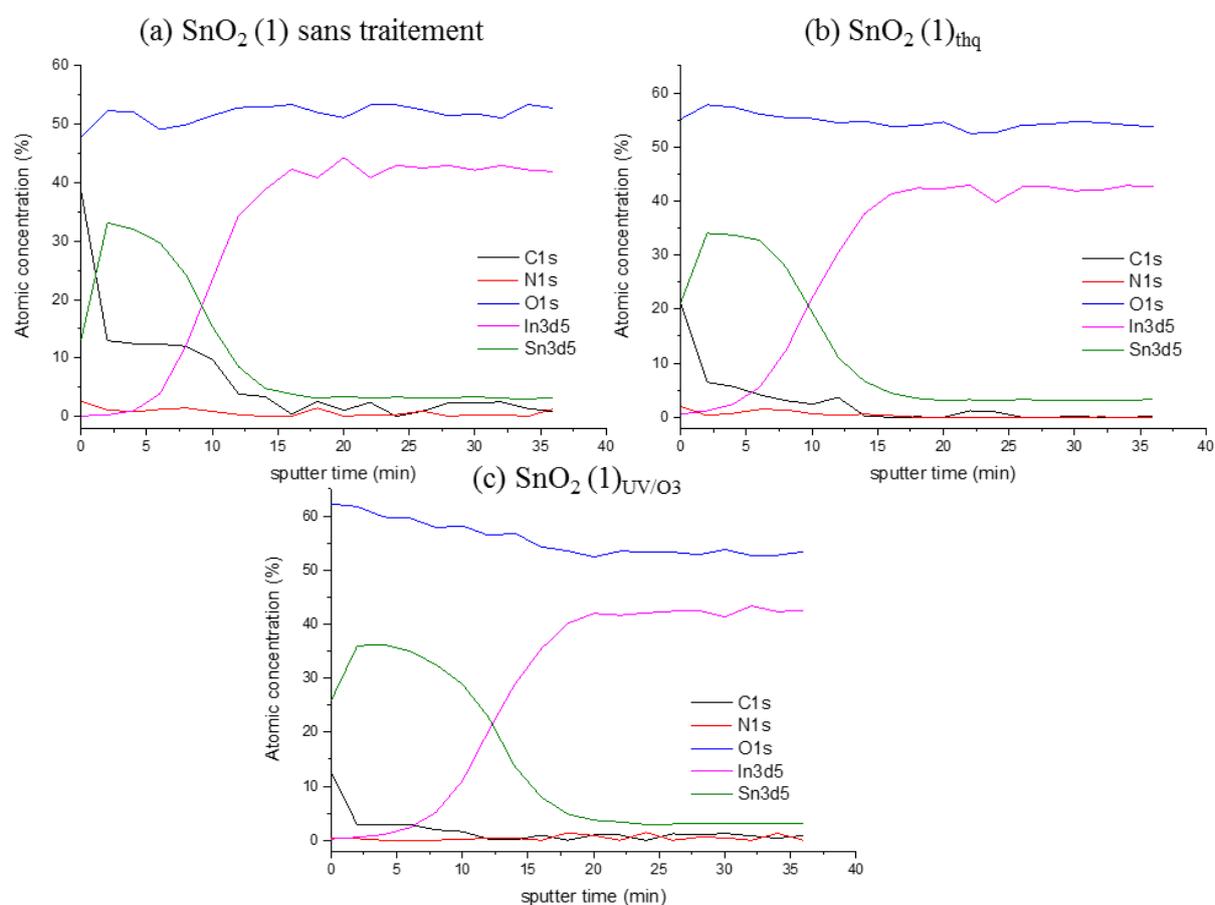


Figure 121. Répartition des différents éléments en fonction du temps d'abrasion sur les couches (a) $\text{SnO}_2(1)$ sans traitement, (b) $\text{SnO}_2(1)$ traitement thermique et (c) $\text{SnO}_2(1)$ traitement UV/O_3

Pour cette couche de $\text{SnO}_2(1)$ traitée par UV/O_3 , nous observons une quantité plus importante d'oxygène présente à la surface. Après 10 minutes d'abrasion, le pourcentage atomique d'oxygène se stabilise à une valeur proche de celle observée pour les $\text{SnO}_2(1)$ sans traitement et le $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$. Cette quantité d'oxygène plus importante que celle présente sur les deux autres couches de $\text{SnO}_2(1)$ se traduit par un pic plus important d'oxygène de la liaison O – Sn (cf. Figure 119 (b)). Le traitement UV/O_3 entraîne donc l'augmentation des lacunes d'oxygènes sur la surface, par rapport à la couche de $\text{SnO}_2(1)$ sans traitement ou traité thermiquement.

Les mesures de profil des couches $\text{SnO}_2(2)$, présentées à la Figure 122, montrent une répartition identique du carbone qui se trouve principalement en surface (15 %). Ensuite, après 4 minutes d'abrasion, le pourcentage atomique du carbone est environ 2 % sur les deux couches de SnO_2

(2) sans traitement et traité par UV/O₃. Contrairement à la couche de SnO₂ (1), la répartition du carbone dans la couche n'est pas influencée par le type de traitement de surface. Cette différence pourrait s'expliquer par la différence de solvant des deux SnO₂ : pour le SnO₂ (1) le solvant est le butanol, un traitement de surface est nécessaire pour éliminer l'excès de solvant en surface et dans la couche. Par contre, pour le SnO₂ (2), le solvant étant l'eau, cette teneur en carbone proviendrait principalement d'une contamination de surface.

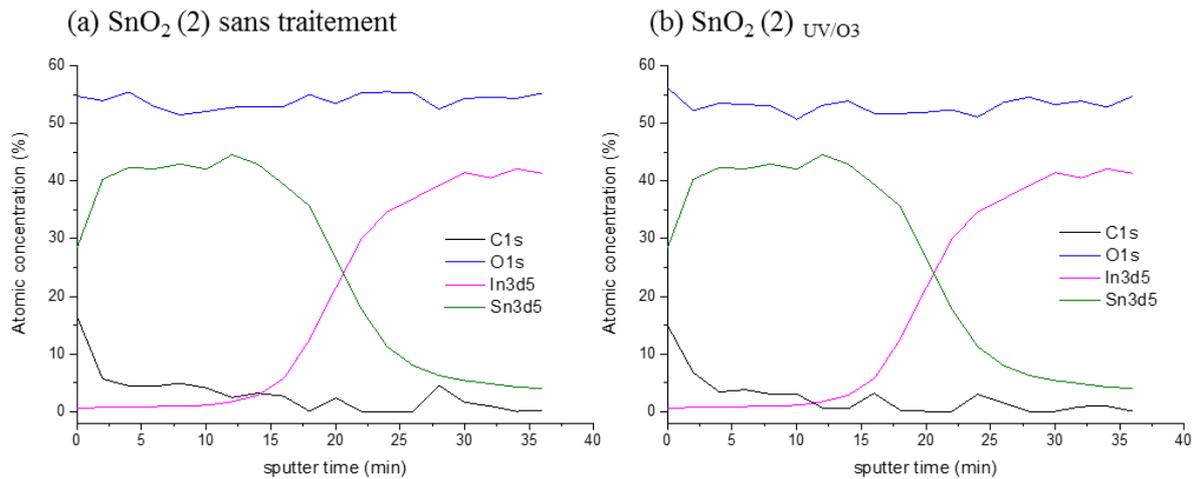


Figure 122. Répartition des différents éléments en fonction du temps d'abrasion sur les couches (a) SnO₂ (2) sans traitement et (b) SnO₂ (2) traitement UV/O₃

Afin de mieux visualiser la différence de répartition du carbone en fonction du traitement sur les deux SnO₂, nous avons illustré l'évolution de ce pourcentage en fonction du temps d'abrasion à la Figure 123

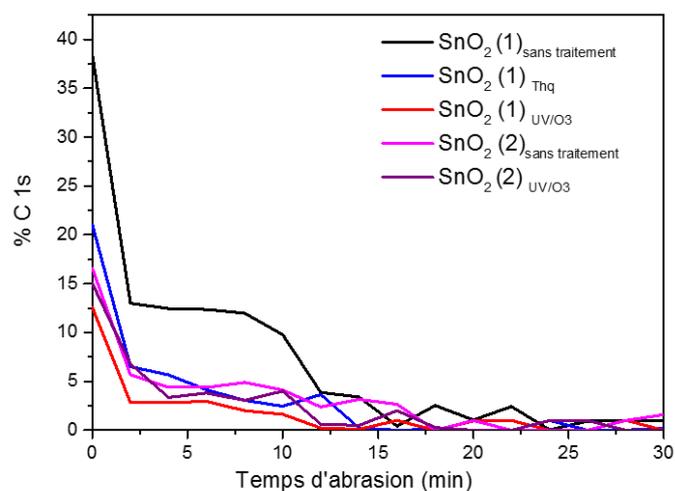


Figure 123. Répartition du pourcentage atomique du carbone dans les couches de SnO₂ (1) et (2)

Nous avons montré jusqu'à présent pour la couche de référence SnO₂ (1) l'effet du traitement sur le taux de carbone en surface et sur son environnement chimique. La couche de SnO₂ (1) non traitée présente un pourcentage important de carbone en surface (> 35 %) et une quantité de carbone à l'intérieure de la couche (~ 10 %) qui peut être due au solvant non évaporé. En appliquant un traitement thermique, le taux de carbone en surface est réduit à environ 20 %, mais le signal le plus important est celui du pic correspondant à la liaison C – O. Un traitement UV/O₃ oxydant sur ce SnO₂ (1) peut conduire à l'élimination des liaisons C – O par formation de CO₂, et par suite la réduction du taux de carbone d'une manière importante.

6.1.4 Effet du taux de carbone de surface sur le PCE des cellules

Dans le but de déterminer si la variation du carbone présent en surface a un impact sur les rendements des cellules, nous avons réalisé des cellules complètes en utilisant les différentes couches N étudiées (AZO et SnO₂). Le graphe de la Figure 124 présente les PCE des cellules réalisées avec les différentes couches N.

Pour les cellules fabriquées avec la couche de SnO₂ (1) sans traitement, le PCE se situe entre 8 et 9%, ce qui est inférieur au PCE obtenu pour notre système de référence avec SnO₂ (1) traité thermiquement. Le traitement par UV/O₃ du SnO₂ (1) permet une amélioration du PCE qui dépasse les 12 %.

Pour les cellules réalisées avec le SnO₂ (2), nous remarquons que pour des taux de carbone quasiment identique avec ou sans traitement de la couche N, les PCE des cellules correspondantes sont aussi identiques (~ 12 %).

Quant aux couches N AZO, l'absence de traitement réduit le PCE à 2 %, confirmant ainsi l'existence d'une corrélation entre la contamination de surface par le carbone de la couche N et les rendements des cellules.

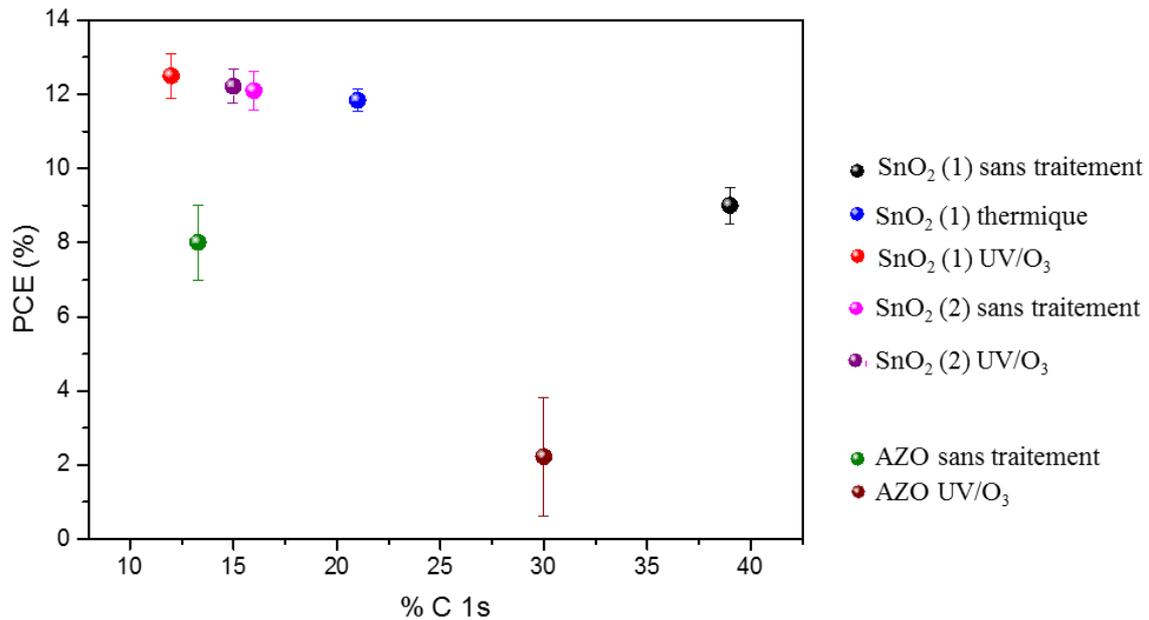


Figure 124. Evolution du PCE des cellules en fonction du taux de carbone surfacique de leurs couches N

Ces résultats mettent en évidence l'impact de la contamination de surface de la couche N sur les performances des cellules et confirment le rôle critique de l'interface couche N / MAPI. Plusieurs études ont aussi montré le rôle crucial du traitement de surface de la couche N sur l'amélioration des performances électriques [138]. Ainsi, cette étude a permis de corrélérer entre le taux de carbone présent en surface de la couche N et les performances électriques des cellules.

6.1.5 Rôle du chlore

En plus des différences qui ont été relevées entre les deux types de SnO₂ par rapport à l'effet du traitement sur le taux de carbone et oxygène, nous avons observé la présence du chlore en surface du SnO₂ (2). Une analyse de surface par ToFSIMS a permis de mettre en évidence la présence de chlore en surface (signaux à M/Z = 35 et 37 correspondant au Chlore Z = 35 et son isotope), présenté à la Figure 125.

Ce signal n'étant pas visible sur les spectres de survol en XPS, cet élément n'a pas été suivi lors des analyses XPS. Il serait intéressant de refaire les analyses XPS en surface du SnO₂ (2) en augmentant de manière importante les temps d'acquisitions.

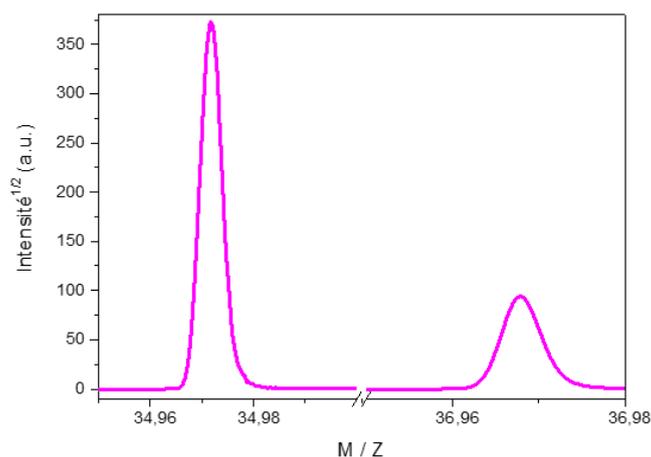


Figure 125. Signal du chlore enregistré par mesure ToFSIMS

L'effet de la présence de chlore en surface du SnO_2 a été rapporté dans la littérature ; Fang et al ont montré que l'ajout du NH_4Cl dans la solution de précurseurs SnO_2 était bénéfique pour obtenir des cristallites de pérovskite de haute qualité. La formation de la liaison $\text{Sn} - \text{Cl}$ à la surface du SnO_2 pourrait réduire d'une manière efficace les défauts créés au niveau de l'interface couche N / pérovskite [139].

D'autres groupes ont montré l'effet d'ajouter une fine couche de SnO_2 dopé par une faible quantité de chlore dans l'amélioration de la cristallinité de la pérovskite et la suppression des recombinaisons qui ont lieu à cette interface en formant une barrière pour bloquer le flux d'électrons. Cette couche de passivation chlorée impacte positivement les performances électriques, notamment la V_{oc} . La différence de potentiel entre la pérovskite et la couche ETL diminue de 0,26 à 0,20 eV ce qui accélérerait le transport d'électrons et améliorerait l'extraction de la charge [140]. Par conséquent, il s'est avéré très intéressant par la suite d'évaluer l'effet de la présence du chlore en surface du SnO_2 (2) sur la stabilité de la MAPI, et de l'interface SnO_2 (2) / MAPI.

Pour conclure sur cette première partie, le traitement de surface, thermique (de référence) ou UV/ O_3 sur le SnO_2 (1), a montré son effet critique sur la réduction de la teneur en carbone surfacique. Le traitement UV/ O_3 sur la couche de SnO_2 (1) a montré une diminution du carbone résiduel encore plus importante suite à la réduction de la liaison $\text{C} - \text{O}$, ce qui affecte directement les rendements des cellules à base de SnO_2 (1). Par la suite, la stabilité des cellules complètes et demi-cellules à base de SnO_2 (1) $_{\text{UV}/\text{O}_3}$ / MAPI sera testée en comparaison avec le système de référence SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$ / MAPI.

D'autre part, la couche de SnO₂ (2), déposée à partir de solution de nanoparticules à base de solvant et d'additifs différents, a montré une grande différence de comportement par rapport au SnO₂ (1). Le traitement de surface n'a pas d'effet sur le taux de carbone, ni la nature de ses composantes ou le rendement des cellules. De plus, nous observons du chlore à cette surface, dont le rôle est connu pour être bénéfique sur les rendements et la stabilité de la pérovskite. Ce fait rend l'utilisation de cette couche très intéressante en cellules complètes étant donné qu'elle ne nécessite pas de traitement pour nettoyer la surface.

6.2 Evaluation de la stabilité des systèmes SnO₂ (1) UV/O₃ / MAPI et SnO₂ (2) / MAPI

Afin de comparer l'effet de changement de la couche N sur la stabilité des cellules complètes sous illumination, les dispositifs ont été effectués avec le SnO₂ (1) et le SnO₂ (2) et la stabilité a été comparée avec le système de référence (Figure 126). Le SnO₂ (1) subit un traitement UV/O₃ de 30 minutes avant le dépôt de la couche active MAPI et le SnO₂ (2) ne subit aucun traitement de surface. Les performances des cellules sont présentées sur les graphes de la Figure 127.

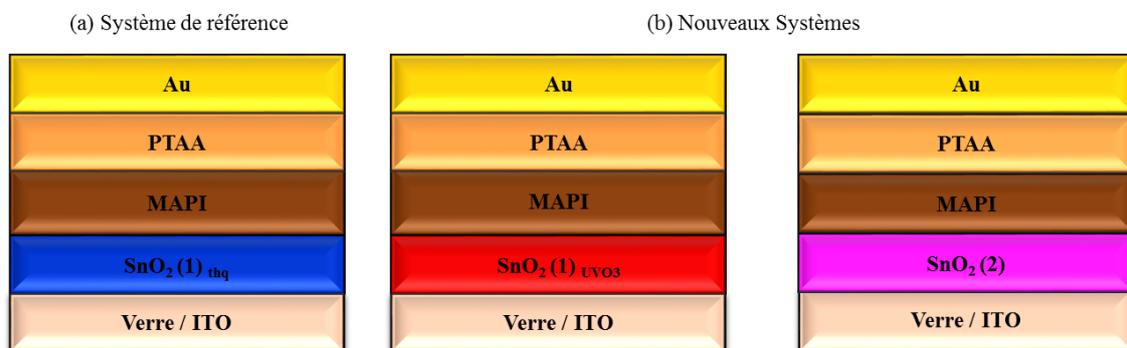


Figure 126. Schéma représentant (a) de l'empilement du système de référence et (b) des empilements des deux nouveaux systèmes proposés

Les premières centaines d'heures de vieillissement montrent des comportements similaires pour les cellules à base de SnO₂ (1)_{thq} / MAPI et SnO₂ (2) / MAPI : les PCE diminuent de 35% au bout des premières 200 heures sous illumination. Pour le système à base de SnO₂ (2) / MAPI, les PCE continuent à diminuer jusqu'à atteindre une valeur de 3 % après 600 heures sous illumination.

Par contre, les cellules à base de $\text{SnO}_2(1)_{\text{UVO}_3}$ / MAPI présentent des court-circuits après seulement 100 heures de vieillissement. Il est important de noter que le vieillissement des cellules complètes à base de $\text{SnO}_2(1)_{\text{UVO}_3}$ / MAPI a été effectué plusieurs fois et sur plusieurs séries de cellules. Toutes les cellules vieilles ont présenté des court-circuits après vieillissement de 100 heures sous 1 sun. Ce phénomène reste à ce stade non compris, mais pourrait être attribué à la quantité très importante d'oxygène présente en surface de la couche de $\text{SnO}_2(1)_{\text{UVO}_3}$.

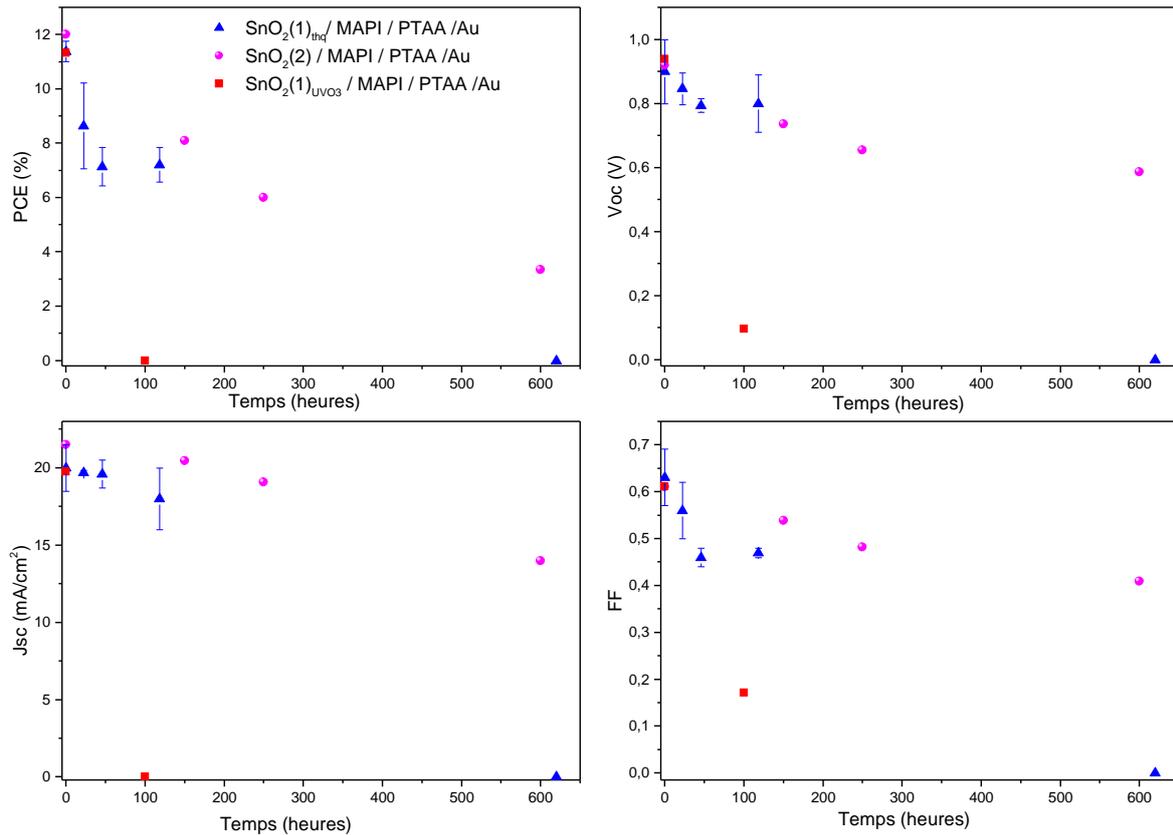


Figure 127. Variation des performances électriques PCE, V_{oc} , J_{sc} et FF des cellules complètes vieilles sous illumination continues (1 sun / 35°C / N_2)

6.2.1 Vieillissement différentiel : couches N et couche N / MAPI

La stabilité des empilements $\text{SnO}_2(1)_{\text{UVO}_3}$ / MAPI et $\text{SnO}_2(2)$ / MAPI a été évaluée par la méthode du vieillissement différentiel afin de déterminer les origines des instabilités observées sur les premières centaines d'heures ainsi que l'origine du court-circuit des cellules à base de $\text{SnO}_2(1)_{\text{UVO}_3}$.

Pour le vieillissement de la couche de $\text{SnO}_2(1)$ seule, les 30 minutes de traitement de surface par UV/ O_3 sont effectuées après le vieillissement. Après chaque vieillissement, la cellule est

complétée par les couches de PTAA et d'électrode d'or fraîches et les caractérisations électriques sont mesurées en boîte à gants.

Les évolutions des PCE suite au vieillissement des différents empilements sont représentées à la Figure 128. A cela, nous avons ajouté les résultats du vieillissement différentiel de la couche de $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ et de l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}/\text{MAPI}$ (système de référence) pour comparaison.

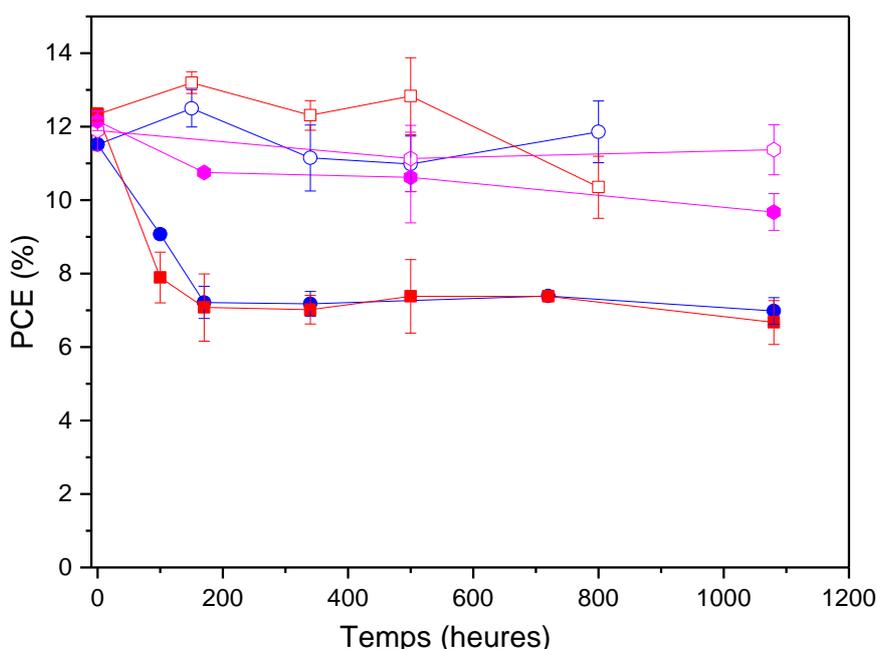


Figure 128. Variation du PCE en fonction du temps de vieillissement pour les couches $\text{SnO}_2(1)$, $\text{SnO}_2(1)_{\text{UV/O}_3}/\text{MAPI}$, $\text{SnO}_2(2)$ et $\text{SnO}_2(2)/\text{MAPI}$ vieilles sous illumination continue ($1\text{sun} / 35^\circ\text{C}$) en atmosphère inerte. Les données relatives au vieillissement des couches $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ et de l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}/\text{MAPI}$ sont ajoutées pour comparaison

Tout d'abord, pour les vieillissements des couches N seules, les PCE des cellules avec le $\text{SnO}_2(1)$ vieilli puis traité par UV/ O_3 , sont stables jusqu'à 500 heures de vieillissement du $\text{SnO}_2(1)$ avec un PCE environ égale à 12 %. Ce PCE diminue de 2 % pour le vieillissement des couches $\text{SnO}_2(1)$ pour 800 heures. Cela pourrait être lié à un problème survenu lors de la manipulation. Le vieillissement des couches $\text{SnO}_2(2)$ montre des PCE constants pour les 500 et 1000 heures de vieillissement des couches $\text{SnO}_2(2)$ sous illumination continue.

Ensuite, les cellules issues du vieillissement des empilements $\text{SnO}_2(1)_{\text{UV/O}_3}/\text{MAPI}$ ont montré une même évolution du PCE que celles réalisées avec les demi-cellules de référence $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}/\text{MAPI}$. Nous notons une diminution progressive d'environ 30 % au bout des premières centaines d'heures, pour atteindre un plateau avec une perte de 40 % jusqu'à plus de 1000

heures. Ce résultat montre qu'il n'existe pas d'effet du traitement de surface du SnO₂ (1) sur les vieillissements des demi-cellules. Cependant, à partir de ces résultats, nous pouvons montrer la différence entre le vieillissement des cellules complètes à base de SnO₂ (1) UV₀₃ / MAPI (court-circuit) après 100 heures sous 1 sun, et le vieillissement des demi-cellules SnO₂ (1) UV₀₃ / MAPI. Il faut noter qu'afin de comprendre l'origine des court-circuits observés dans le cas des cellules complètes à base de SnO₂ (1) UV₀₃ / MAPI, nous avons effectué des vieillissements sur les couches le SnO₂ (1) ayant subi un traitement UV/O₃ avant le vieillissement sous 1 sun. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de différence très notable entre les deux vieillissements.

Pour le vieillissement de l'empilement SnO₂ (2) / MAPI, nous observons une diminution d'environ 10 % du PCE initial au bout de 200 heures sous illumination, ensuite cette diminution est très faible après 1000 heures sous 1 sun, avec une conservation de 85 % du PCE initial.

Les performances électriques, présentées à la Figure 129, montrent que pour le vieillissement des demi-cellules SnO₂ (1) UV₀₃ / MAPI, la diminution de la Voc est faible (diminution d'environ 10%), pareil que pour le vieillissement des demi-cellules de référence SnO₂ (1) thq / MAPI. Ceci signifie que le matériau absorbeur (la MAPI) n'est pas le premier facteur affecté par ce vieillissement, mais plutôt les interfaces d'où la diminution importante de FF au bout des premières centaines d'heures

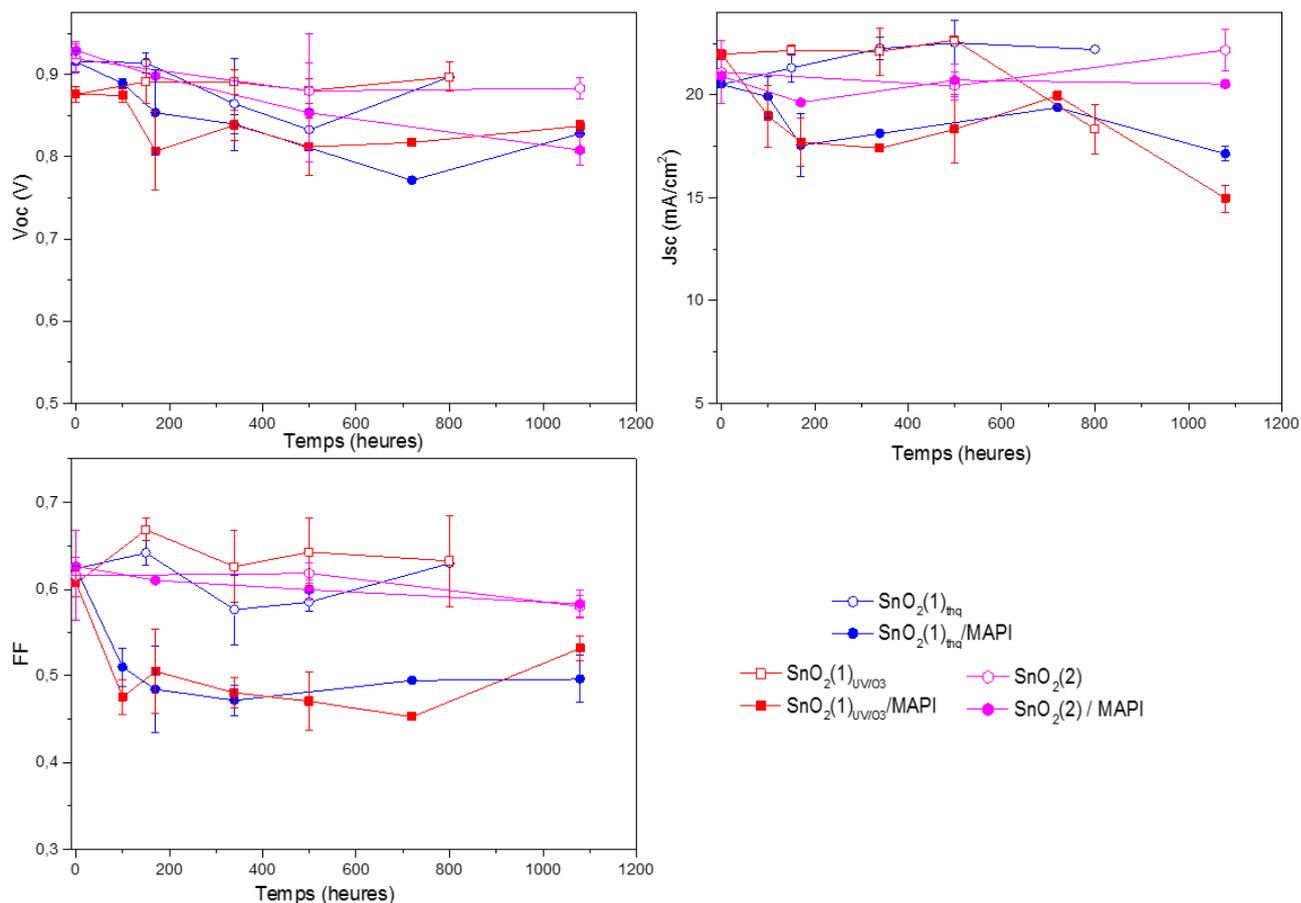


Figure 129. Evolution des J_{sc} , V_{oc} et FF en fonction du temps de vieillissement pour les couches $SnO_2(1)$, $SnO_2(1)_{UVO3}/MAPI$, $SnO_2(2)$ et $SnO_2(2)/MAPI$ vieilles sous illumination continue ($1\text{sun} / 35^\circ\text{C}$) en atmosphère inerte. Le vieillissement des couches $SnO_2(1)_{thq}$ et de l'empilement $SnO_2(1)_{thq}/MAPI$ sont ajoutés pour comparaison

Pour le vieillissement des couches $SnO_2(2)/MAPI$, les J_{sc} et FF sont constants sur les 1000 heures de vieillissement, tandis que la V_{oc} diminue progressivement (de l'ordre de 15 %) ce qui correspond à la faible perte de PCE observée après 1000 heures. Ceci pourra indiquer que cette faible perte serait probablement liée à la couche MAPI et non aux interfaces.

Pour résumer, le premier système introduit à base de $SnO_2(1)_{UVO3}/MAPI$ présente les mêmes pertes, principalement au niveau du J_{sc} et FF , que le système de référence $SnO_2(1)_{thq}/MAPI$. Le taux de carbone moins important à l'interface dans ce nouveau système ne semble pas avoir d'effet sur la stabilité de l'empilement qui reste identique au système de référence. Cependant, le remplacement de la couche $SnO_2(1)$ par le $SnO_2(2)$ a permis l'amélioration de la stabilité des demi-cellules jusqu'à plus de 1000 heures, avec perte de PCE de 15 % par rapport au PCE initial. Compte tenu des différences déjà observées en XPS entre les deux couches de SnO_2 ,

cette amélioration pourrait être due potentiellement à la suppression des instabilités propres à l'interface couche N / MAPI. A cette fin, les empilements des deux nouveaux systèmes seront caractérisés par la suite pour comprendre les différences à l'interface couche N / MAPI.

6.2.2 Caractérisations des empilements SnO₂/ MAPI sous illumination

6.2.2.1 Caractérisation structurale par DRX

La Figure 130 présente les scans $\theta / 2\theta$ sur les empilements SnO₂(1)_{UV03} / MAPI pour différents temps de vieillissement. Ces mesures montrent l'apparition du pic de PbI₂ après 340 heures, et reste faible même au bout de 1000 heures de vieillissement. Ces mesures montrent la diminution rapide du pic de la MAPbCl₃ vers 15,6° dès 340 heures de vieillissement et l'apparition d'un pic à 16,2° qui pourrait être lié à la dégradation de cette pérovskite. Ce comportement est identique à celui observé pour le vieillissement de l'empilement SnO₂(1)_{thq} / MAPI.

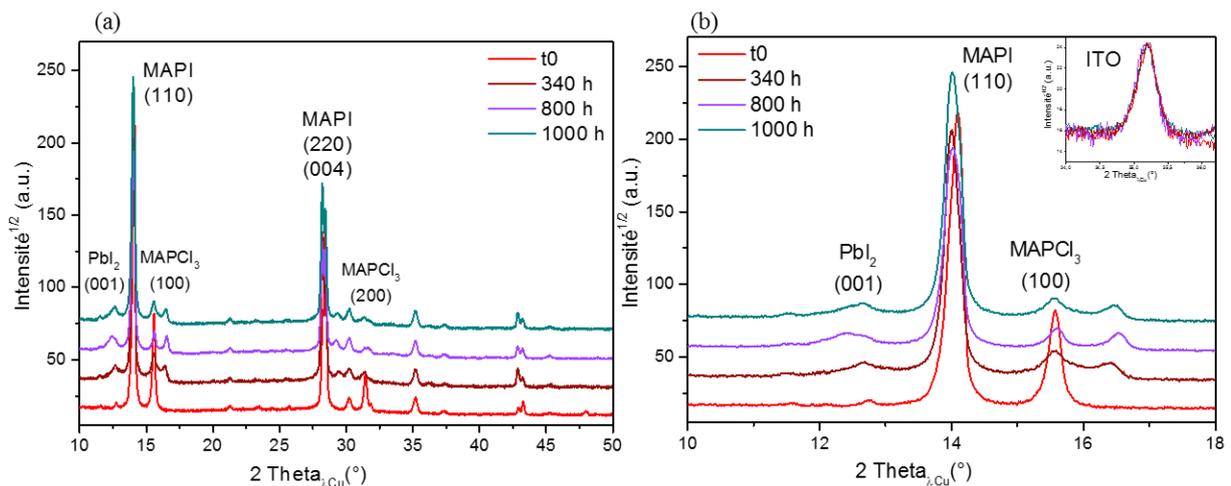


Figure 130. Diffractogramme des mesures $\theta / 2\theta$ des couches SnO₂(1)_{UV03} / MAPI à t0 et après différents temps de vieillissement sous illumination. Le pic du substrat ITO à 35,2° est représenté en insert dans la figure (b).

La Figure 131 montre que la diminution de l'intensité intégrée du pic de MAPbCl₃ s'accompagne de l'augmentation de celle du pic à 16,2°. Nous pouvons donc penser que la phase associée au pic à 16,2° est une phase de dégradation de MAPbCl₃, mais nous n'avons pas réussi à l'identifier. Ces rapports sont parfaitement corrélables avec l'évolution du PCE de ces demi-cellules vieilles et ces résultats sont en accord avec ceux observés pour l'empilement SnO₂(1)_{thq} / MAPI.

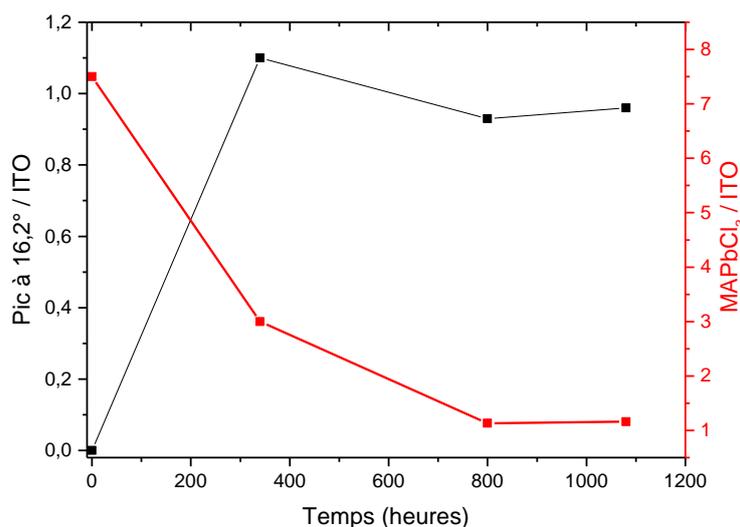


Figure 131. Variation des rapports d'intensité intégrées du pic à $16,2^\circ$ par rapport à l'ITO, et de la MAPbCl_3 par rapport à l'ITO des couches SnO_2 (1) UVO_3 / MAPI au cours du vieillissement

L'empilement SnO_2 (2) / MAPI a également été vieilli pendant 1000 heures sous 1 sun. La Figure 132 montre les scans $\theta / 2\theta$ effectués à t_0 et après 1000 sous illumination continue. Contrairement aux empilements SnO_2 (1) thq et UVO_3 / MAPI qui montrent une dégradation de la pérovskite chlorée, l'empilement SnO_2 (2) / MAPI met en évidence une pérovskite stable même au bout de 1000 heures de vieillissement. Nous pouvons noter que le pic à $2\theta = 16,2^\circ$ précédemment identifié comme produit de dégradation de MAPbCl_3 n'est pas présent, confirmant cette hypothèse. De même, ce système ne présente pas de pic de PbI_2 ni à t_0 ni après vieillissement.

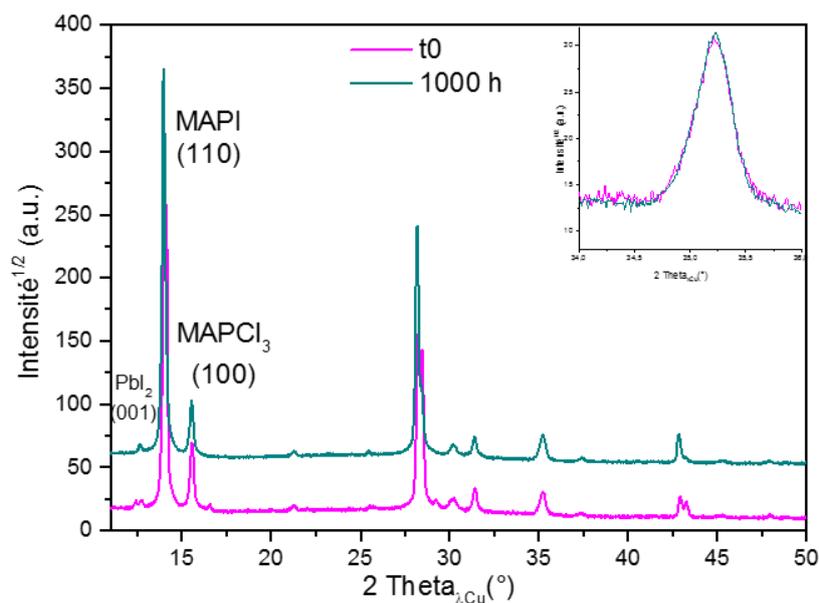


Figure 132. Diffractogramme des mesures $\theta / 2\theta$ des couches SnO₂(2) / MAPI à t₀ et après 1000 heures de vieillissement sous illumination. Le pic du substrat ITO à 35,2° est représenté en insert dans la figure.

Dans le but de quantifier la dégradation de la pérovskite chlorée et de comparer sa dégradation entre les différents systèmes, les rapports d'intensité intégrée MAPbCl₃ / MAPI sont calculés pour les 3 empilements et présentés à la Figure 133.

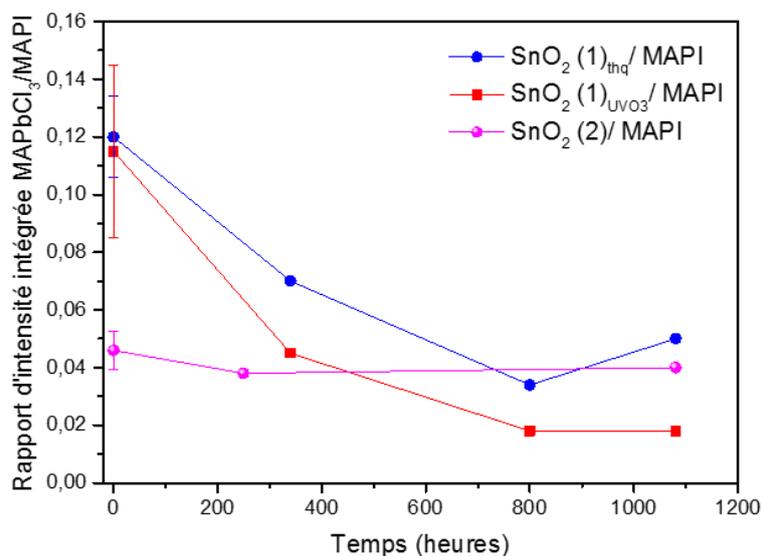


Figure 133. Variation des rapports d'intensités intégrées du MAPbCl₃/MAPI en fonction des différents temps de vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C)

Pour l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{UV03}} / \text{MAPI}$ l'écart type à t_0 est calculé à partir de trois substrats et montre un rapport moyen d'intensité intégrée $\text{MAPbCl}_3 / \text{MAPI}$ égal à 0,12. Cette valeur est égale à celle observée pour le système de référence. Pour le premier temps de vieillissement (340 heures), ce rapport diminue d'une manière considérable jusqu'à 0,04 et continue à diminuer jusqu'à 0,02 après 1000 heures de vieillissement continue.

Pour le système $\text{SnO}_2(2) / \text{MAPI}$, le rapport d'intensité intégrée $\text{MAPbCl}_3 / \text{MAPI}$ est plus faible à t_0 et moins dispersé que celui de la MAPI déposé sur $\text{SnO}_2(1)$; ce qui signifie que la conversion de la pérovskite chlorée en MAPI est plus aboutie pour le même temps de recuit de la couche active (35 minutes) sur $\text{SnO}_2(2)$. La présence de la MAPbCl_3 en plus faible quantité et surtout sa stabilité tout au long du vieillissement ont un impact direct sur la stabilité des performances des demi-cellules vieilles sous 1 sun.

6.2.2.2 Etude de la morphologie par MEB

Les mesures MEB sur l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{UV03}} / \text{MAPI}$, présentés à la Figure 134, montrent une taille de grains d'environ 700 nm en moyenne, résultat similaire pour l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$. Ces images MEB ont montré l'apparition des ilots de couleurs grises, comme pour le vieillissement de l'empilement $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$, dès les premières centaines d'heures de vieillissement. Ces taches augmentent avec le temps sous illumination, et après 1000 heures, les grains ne sont plus bien définis et forment des agrégats plus gros.

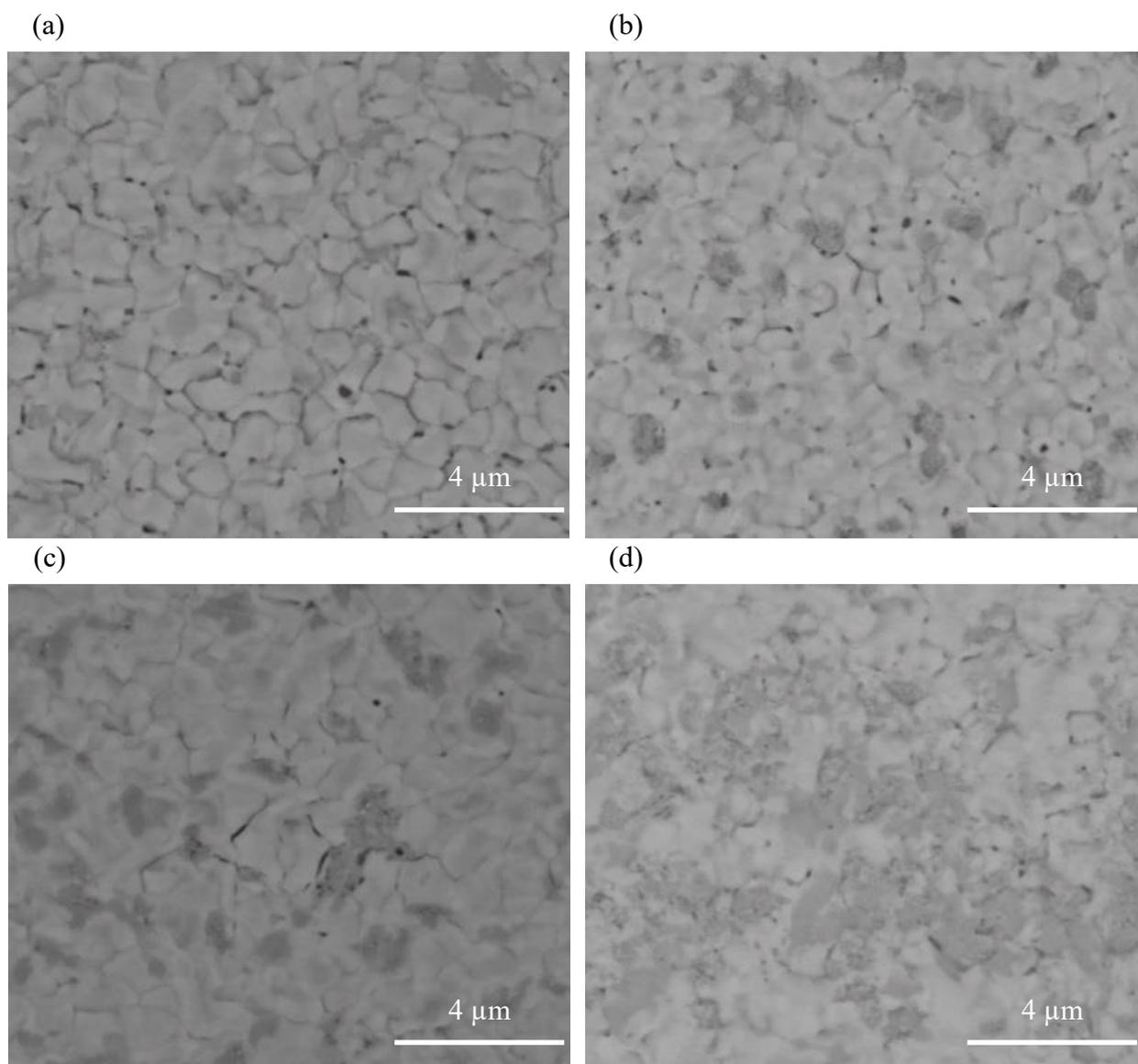


Figure 134. Images MEB pour l'empilement SnO_2 (1) UV03 / MAPI à (a) t_0 , et après (b) 100 h, (c) 340, et (d) 1000 h sous illumination continue (1 sun / 35°C)

De même, les images MEB de l'empilement SnO_2 (2) / MAPI sont présentées à la Figure 135. La taille des cristallites sur ce système, à partir de la première image MEB à t_0 , est de 700 à 800 nm en moyenne, et n'est influencée ni par la variation du traitement sur le SnO_2 ni par la modification de la nature du SnO_2 , sachant que le temps de recuit est le même pour ces 3 empilement (35 minutes). Contrairement aux deux empilements SnO_2 (1) thq / MAPI et SnO_2 (1) UV03 / MAPI qui montrent l'apparition des zones grises en fonction du vieillissement, les couches SnO_2 (2) / MAPI présentent des zones grises dès t_0 , dont la surface augmente mais très faiblement au cours du vieillissement. De plus, les cristallites sont bien définies et la surface paraît homogène.

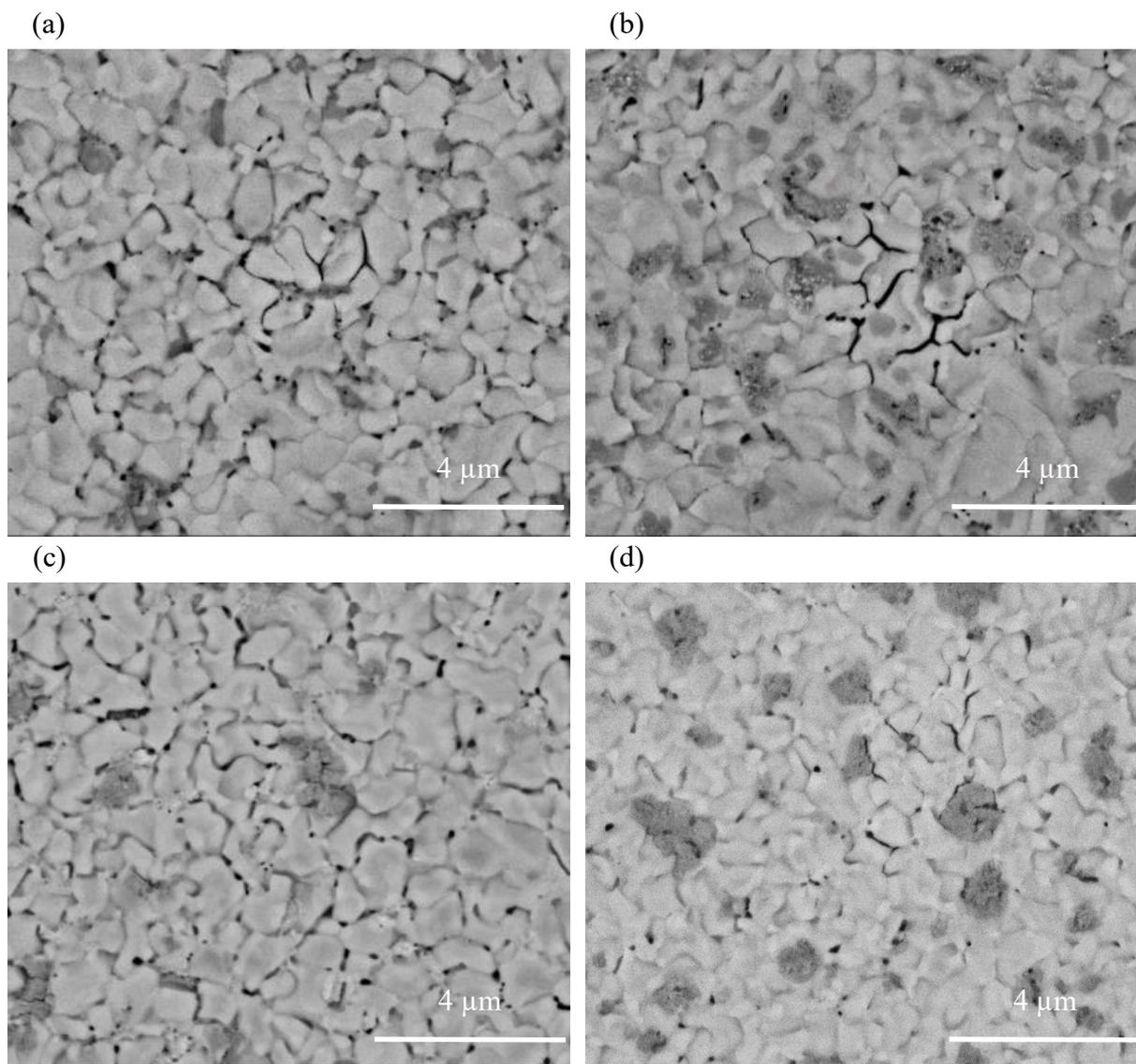


Figure 135. . Images MEB pour l'empilement SnO₂ (2) / MAPI à (a) t0, et après (b) 250 h, (c) 500 h, et (d) 1000 h sous illumination continue (1 sun / 35°C°)

Le pourcentage des zones grises en fonction du temps de vieillissement a été quantifié à l'aide du logiciel ImageI, pour les deux nouveaux systèmes de manière identique au traitement des images pour l'empilement SnO₂ (1)_{thq} / MAPI. Les images traitées sur ImageJ sont présentées à la Figure 136 (pour SnO₂ (1)_{UV03} / MAPI) et à la Figure 137 (pour SnO₂ (2) / MAPI).

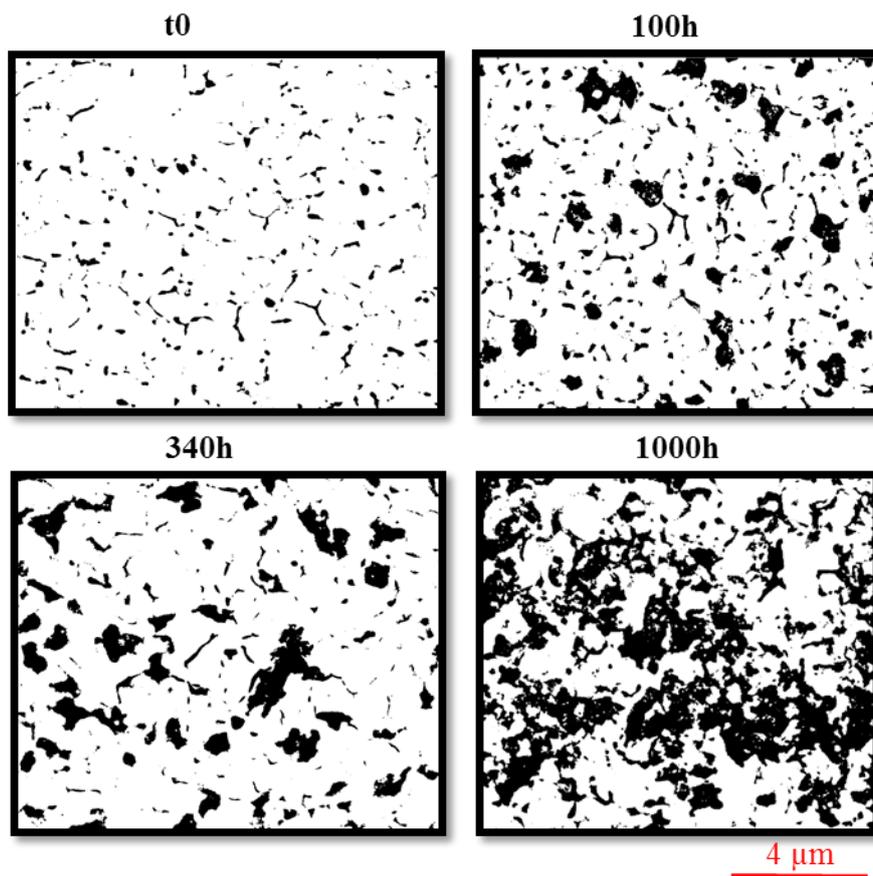


Figure 136. Traitement ImageJ des images MEB pour différents temps de vieillissement de l'empilement SnO₂ (1) UVO₃ / MAPI

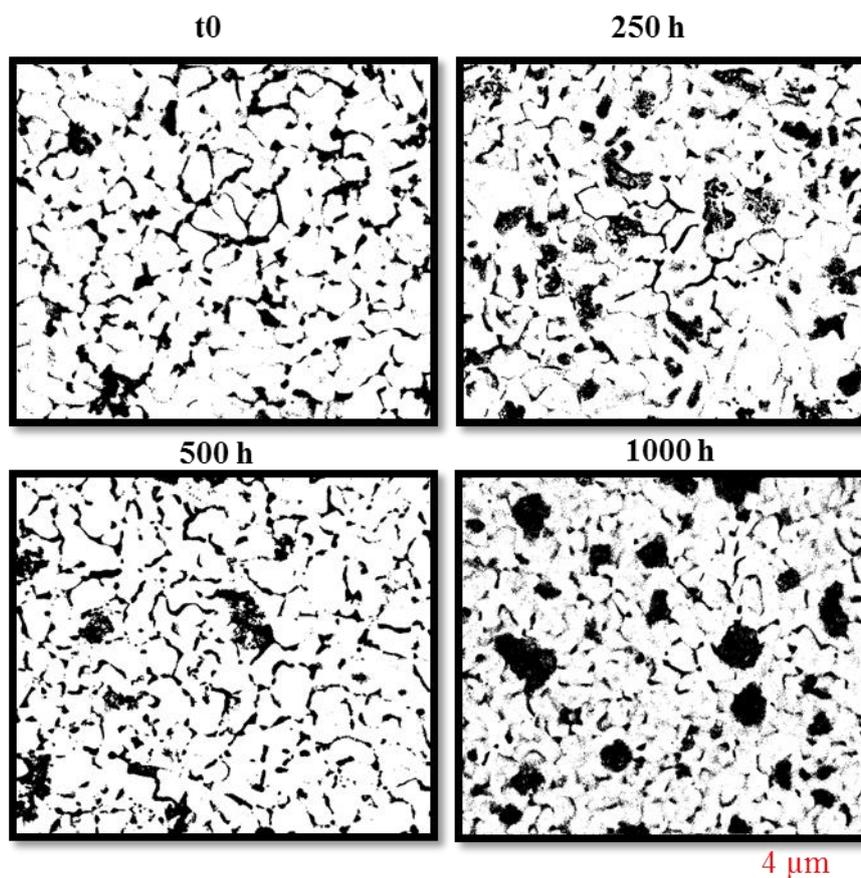


Figure 137. Traitement ImageJ des images MEB pour différents temps de vieillissement de l'empilement SnO₂ (2) / MAPI

Les pourcentages des zones grises sont calculés par rapport à la surface totale de l'image. Les résultats montrent une augmentation de ce pourcentage de 0 à 38 % pour l'empilement SnO₂ (1)_{UVO3} / MAPI, cette évolution est identique pour le système de référence SnO₂ (1)_{thq} / MAPI. Il est intéressant à noter que l'augmentation de la surface associée à ces zones n'est pas directement corrélable avec la diminution du PCE lié au vieillissement des demi-cellules. En effet, le PCE des demi-cellules à base de SnO₂ (1) diminue progressivement jusqu'à 200 heures et après reste constant jusqu'à plus de 1000 heures.

La surface associée aux zones grises n'évolue pas au cours du vieillissement dans le cas du SnO₂ (2). Ce résultat est cohérent avec la stabilité de la MAPbCl₃ observée en DRX pour cet empilement.

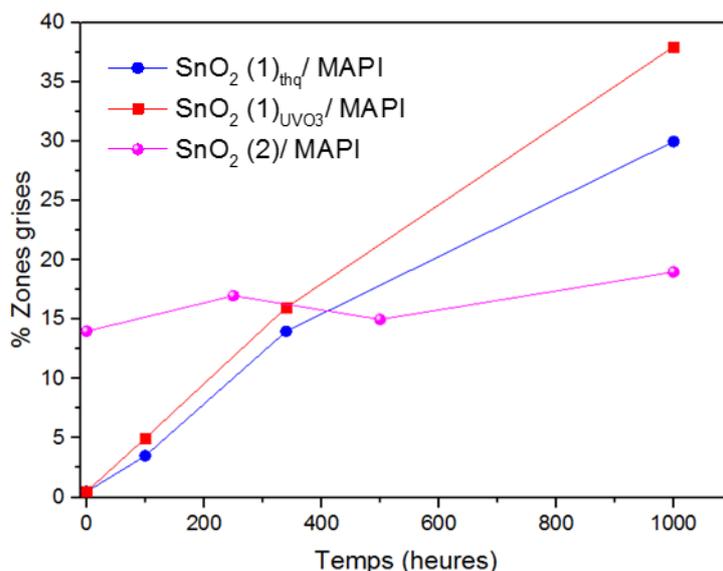


Figure 138. Evolution des pourcentages des zones grises des 3 empilements en fonction du temps de vieillissement. Ce pourcentage a été calculé par rapport aux zones blanches en considérant la surface totale de l'image

6.2.2.3 Etude de la répartition du chlore

Nous avons montré, pour le système de référence SnO₂ (1)_{thq}, à partir des analyses XPS et ToF-SIMS que la distribution du chlore à t₀ dans la MAPI est non homogène entre la surface et l'interface avec la couche de SnO₂ (1)_{thq}, ce qui est en accord avec la localisation de la MAPbCl₃ à cette interface. Après vieillissement sous illumination de l'empilement SnO₂ (1)_{thq} / MAPI, le chlore se trouve réparti d'une manière homogène entre la surface et l'interface. La dégradation de la MAPbCl₃ mise en évidence par les caractérisations structurales, libère du chlore qui migre à travers les joints de grains dans la couche. L'accumulation de chlore en surface de la couche MAPI est l'origine de la baisse des PCE, due principalement à la baisse du FF.

Les empilements SnO₂ (1)_{UV03} / MAPI et SnO₂ (2) / MAPI ont été étudiés en XPS et ToF-SIMS afin d'étudier la variation de la composition de la couche et d'identifier les différences par rapport au système de référence à base de SnO₂ (1)_{thq} / MAPI, notamment concernant la répartition du chlore avant et après vieillissement.

Les conditions expérimentales d'analyse de surface et de mesure de profil XPS et ToF-SIMS sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 5. Les résultats de distribution du chlore dans l'empilement SnO₂ (1)_{UV03} / MAPI sont identiques à ceux obtenus pour l'empilement de

référence ; le chlore se trouve plus en profondeur (à l'interface) à t_0 et se répartit dans la couche après vieillissement, provenant de la dégradation de la MAPbCl_3 déjà observée pour cet empilement en DRX et MEB. Ceci montre que le traitement de surface n'a pas d'influence sur le mécanisme de dégradation des demi-cellules sur SnO_2 (1).

Le comportement est différent pour SnO_2 (2). Les résultats d'analyse de surface MAPI à t_0 montrent une quantité de chlore présente à la surface qui est quasi constante en fonction de la profondeur sondée, contrairement à la MAPI sur SnO_2 (1). De même, la distribution du chlore est homogène dans la couche avant et après vieillissement sous illumination continue pendant 500 heures. Ces résultats sont illustrés à la Figure 139, dans laquelle le signal du chlore 2p de l'empilement SnO_2 (2) / MAPI est représenté en couleur rose et celui du système de référence SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$ / MAPI en bleu.

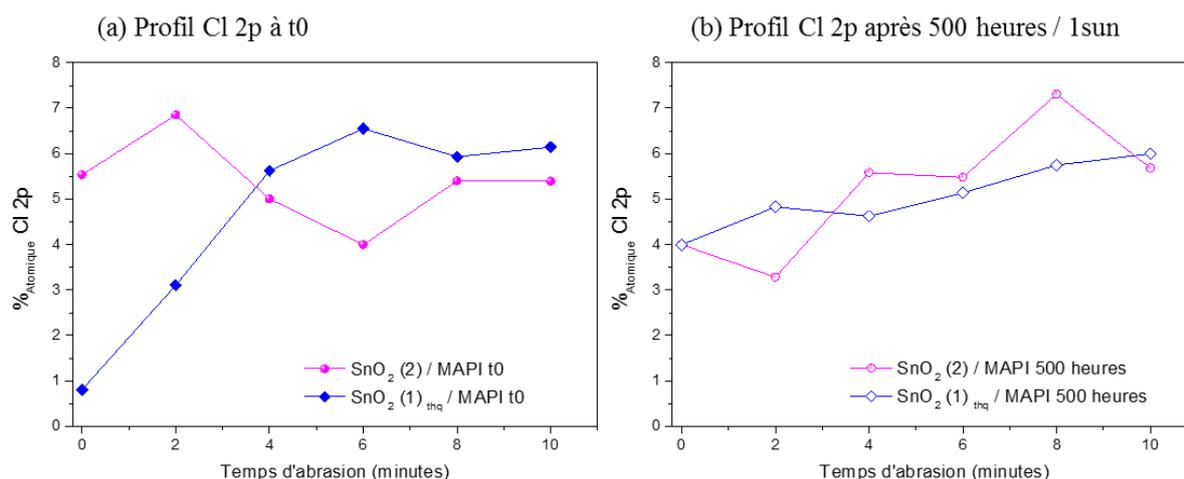


Figure 139. Evolution des pourcentages atomiques du Cl 2p dans les deux empilements SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$ / MAPI et SnO_2 (2) / MAPI (a) à t_0 et (b) après 500 heures sous illumination continue en atmosphère inerte

Cette répartition du chlore uniformément dans la couche de MAPI déposée sur SnO_2 (2) est en accord avec les images MEB qui montrent l'apparition de zones grises chlorées dès t_0 (cf. Figure 135), contrairement aux images MEB de la MAPI déposée sur le SnO_2 (1), quel que soit le type de traitement (thermique ou UV/ O_3).

De plus, pour l'empilement SnO_2 (2) / MAPI, les mesures DRX à t_0 ont montré que la pérovskite chlorée se trouve en quantité moins importante que pour les deux empilements SnO_2 (1) $_{\text{thq}}$ / MAPI et SnO_2 (1) $_{\text{UV/O}_3}$ / MAPI. En faisant le lien avec le mécanisme de formation de

la MAPI élucidée au chapitre 4 et qui explique la formation de la MAPI à partir de la MAPbCl₃, nous pouvons penser que la cinétique de formation de la MAPI est différente pour les SnO₂ (1) et (2). Pour le même temps de recuit, la cinétique de transformation de la MAPbCl₃ en MAPI sur le SnO₂ (2) est plus rapide et ne forme pas de PbI₂, d'où la quantité moindre importante de MAPbCl₃ pour cet empilement.

Cependant, l'élimination de chlore durant ce processus de formation semble être moins efficace, d'où les zones grises observées en MEB dès t₀. De plus, la répartition du chlore observée suggère qu'en fin de recuit, des îlots de MAPbCl₃ non transformés sont uniformément répartis dans la couche de MAPI. Ce processus différent de celui observé avec le SnO₂ (1) peut être lié à une composition chimique de surface différente caractérisée entre autres par la présence de chlore. Le résultat majeur concerne stabilité de la pérovskite chlorée sur le SnO₂ (2) qui se traduit par la stabilité des performances électriques des cellules réalisées avec les demi-cellules SnO₂ (2) / MAPI vieilles.

Conclusion Chapitre VI

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail l'impact de la composition chimique de la surface de couches N à base de SnO_2 par XPS. Pour la couche SnO_2 (1), la teneur en carbone ainsi que les différents composants du carbone varient en fonction du type de traitement, thermique ou UV/ O_3 . Ces résultats sont différents pour la couche SnO_2 (2) qui ne présente aucune modification entre la couche SnO_2 (2) non traitée et celle traitée par UV/ O_3 .

Une corrélation entre le taux de carbone en surface des couches N et les PCE des cellules réalisées avec ces couches N a été établie montrant que ces deux paramètres sont étroitement liés : plus le taux de carbone est élevé, plus le PCE est faible.

La stabilité des deux nouveaux systèmes SnO_2 (1) UV/O_3 / MAPI et SnO_2 (2) / MAPI, introduits en dispositifs complets est évaluée. Les cellules complètes à base de SnO_2 (1) thq et (2) présentent la même évolution de performances électriques, par contre les cellules complètes à base de SnO_2 (1) UV/O_3 présentent toutes des court-circuits. Les vieillissements différentiels ont montré que les cellules réalisées avec les demi-cellules vieilles à base de SnO_2 (1) UV/O_3 ont un même comportement que celles avec le SnO_2 (1) thq : diminution durant les premières centaines d'heure et puis stabilisation. Ce résultat très différent entre le vieillissement des cellules complètes et demi-cellules à base de SnO_2 (1) UV/O_3 / MAPI ne permet pas d'élaborer des hypothèses quant aux rôles des espèces oxydantes en surface du SnO_2 (1) UV/O_3 .

Le vieillissement différentiel des demi-cellules à base de SnO_2 (2) a montré une bonne stabilité jusqu'à 1000 heures. Les caractérisations structurales ont montré que les demi-cellules SnO_2 (2) / MAPI présentent un rapport de MAPbCl_3 / MAPI moins important à t_0 , d'où une conversion de la MAPI plus aboutie. Ce rapport reste stable au cours du vieillissement sur une durée de 1000 heures, contrairement aux empilements SnO_2 (1) UV/O_3 / MAPI et SnO_2 (1) thq / MAPI, dans lesquelles la pérovskite chlorée se dégrade. Cette stabilité de la MAPbCl_3 est directement corrélable avec la stabilité des demi-cellules SnO_2 (2) / MAPI.

Ainsi, l'interface couche N / MAPI est optimisée grâce à ces travaux. Cependant, le vieillissement des cellules complètes a montré que les couches supérieures de l'empilement ont aussi un rôle important dans la dégradation sous illumination. D'autres travaux concernant la couche P sont indispensables pour l'amélioration de la stabilité des cellules complètes sous illumination.

Chapitre VII. Voies d'amélioration de la stabilité des cellules sous illumination

Nous avons présenté dans les chapitres précédents les principales origines des instabilités des cellules complètes et demi-cellules sous illumination, ainsi que des voies d'amélioration de la stabilité des demi-cellules en modifiant la nature de la couche N et l'interface couche N / MAPI. Cependant, les vieillissements des cellules complètes du système optimisé (avec le SnO₂ (2)) montrent la baisse des performances électriques dès 150 heures de vieillissement. Par conséquent, l'interface MAPI / couche P, la couche P et l'électrode d'or jouent un rôle primordial pilotant la détérioration des dispositifs complets sous 1 sun.

Dans ce chapitre, nous présentons donc, en premier lieu, le remplacement de la couche active MAPI par un matériau du type FA_{1-x}CS_xPb(I_{1-y}Br_y)₃ dit pérovskite double cations. Dans la littérature, il est rapporté comme étant plus performant et plus stable. Les performances et la stabilité des cellules complètes de ce nouveau système seront évaluées en vieillissement sous illumination. De même, nous présenterons des caractérisations structurales et chimiques pour étudier la stabilité de cette couche active au cours du vieillissement sous illumination.

Dans la deuxième partie de chapitre, nous présenterons des premiers travaux de remplacement de la couche P organique (le PTAA) par une couche inorganique, le WO₃, déposée par PVD (Physical Vapor Deposition) ou par voie chimique.

7.1 Travail sur la couche active : Pérovskite double cations

7.1.1 Enjeux et objectifs

Dans le chapitre 5, nous avons présenté nos systèmes de référence à base d'AZO et $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}}$ en montrant les différentes échelles de dégradation des cellules complètes et demi-cellules sous illumination. Les demi-cellules $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$ ont montré une dégradation au bout des premières centaines d'heures sous illumination, avec une baisse de PCE de 35 % dès les premières 200 heures, et après une stabilisation de cette perte jusqu'à plus de 2000 heures sous illumination continue. Cette diminution de rendement a été attribuée à la dégradation de l'interface $\text{SnO}_2(1)_{\text{thq}} / \text{MAPI}$, plus précisément à la dégradation de la pérovskite chlorée MAPbCl_3 , qui se localise à l'interface à t_0 et se dégrade, sous l'effet de l'illumination. Cette dégradation est la cause de migration du chlore à travers la couche, comme mis en évidence par XPS et ToF-SIMS.

Deux voies d'amélioration de la stabilité ont été suivies et présentées dans le chapitre 6, qui comportent sur la modification de la couche N afin d'améliorer la stabilité de cette interface. Le remplacement du $\text{SnO}_2(1)$ par le $\text{SnO}_2(2)$ a permis la stabilisation de la pérovskite MAPbCl_3 . Cette stabilisation est à l'origine de la stabilisation des performances observées suite au vieillissement des demi-cellules $\text{SnO}_2(2) / \text{MAPI}$ jusqu'à 1000 heures. Cependant, les vieillissements des cellules complètes, même avec le $\text{SnO}_2(2)$ comme couche N, ont montré la dégradation des performances des cellules complètes après vieillissement sous 1 sun, avec la baisse progressive du PCE de 12 % à 3 % au bout de 600 heures de vieillissement. Ceci n'est pas relié à l'empilement $\text{SnO}_2(2) / \text{MAPI}$ vu que ce dernier s'avère stable en vieillissement différentiel. On en déduit que l'interface $\text{MAPI} / \text{couche P}$, la couche P et l'électrode d'or jouent un rôle primordial pilotant la détérioration des dispositifs complets sous 1 sun. De plus, malgré l'amélioration de l'interface couche N / MAPI , le taux de déformation induit par les contraintes dans la couche MAPI (cf. Chapitre 4), rend cette MAPI très sensible à la dégradation sous l'effet de paramètres comme l'humidité et la température.

Dans le but d'améliorer la stabilité de la couche active, la couche MAPI est remplacée par la pérovskite double cations et double halogènes de structure $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{Pb}(\text{Br}_y\text{I}_{1-y})_3$ en s'appuyant sur les travaux de recherche récents [44]. En effet, le cation organique $\text{HC}(\text{NH}_2)^{2+}$ (FA), grâce à son rayon ionique plus large que la MA et son absorption plus large a montré stabiliser la pérovskite en modifiant le facteur de tolérance (cf. Chapitre 1). Cependant à température

ambiante FAPI cristallise dans une phase hexagonale δ dite phase jaune qui n'est pas photoactive. La phase photoactive (phase noire α) de structure cubique n'est stable qu'à haute température, au-dessus de 150°C. L'enjeu est de stabiliser la phase α à température ambiante, ce qui peut être fait par l'adjonction d'un autre cation comme le césium, et potentiellement en mélangeant différents halogènes, ce qui peut également permettre de moduler le gap. Pour cela, la pérovskite double cations $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbX}_3$ est un matériau prometteur pour les cellules solaires. Ce matériau absorbeur présente à la fois des rendements initiaux élevés dépassant les 20 % [2] et une bonne stabilité thermique du fait de l'absence de transition de phase structurale dans la plage de température de fonctionnement de la cellule solaire (à la différence de MAPbI_3). Des études ont montré que la substitution d'une fraction de l'iodure par des anions bromure augmente ; le PCE des cellules en modifiant le band gap du matériau en raison de la taille des ions différents entre l'iode et le brome.

7.1.2 Caractérisations électrique et optique du système optimisé

Pour un système plus stable, la couche de $\text{SnO}_2(2)$ est choisie en tant que couche N et la couche active est une pérovskite double cations $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$. Elle est préparée à base de précurseurs FAI, CsI, PbI_2 et PbBr_2 . Les conditions de préparation de solutions de précurseurs et de dépôt de la couche active sont détaillées dans le chapitre 2. En se basant sur les publications récentes, une étape de quenching avec l'anti-solvant Chlorobenzène a été ajoutée, avant la fin du spin coating, afin d'améliorer la cristallisation de cette pérovskite. Un recuit d'une durée d'une heure à 100°C est effectué en boîte à gants après spin coating. Ces conditions de dépôt et recuit ont été optimisées strictement par rapport aux performances dispositifs. Dans ce système optimisé, la couche P est le PTAA EM index, dopé au Li-TFSI et tBP et l'électrode supérieure est l'or. L'architecture de ce système est présentée à la Figure 140.

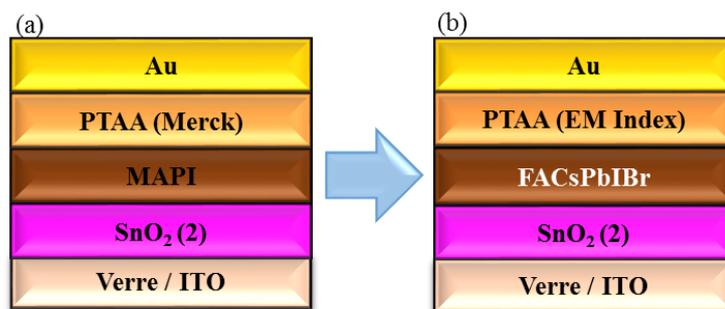


Figure 140. Architecture N-I-P de cellule à base de pérovskite double cations (b) optimisée à partir du système MAPI (a)

Le spectre d'absorption de la pérovskite double cations FACsPbIBr est représenté à la Figure 141. Le band gap de la FAPI étant de 1,45 eV, le calcul du band gap de la FACsPbIBr est plus élevé (1,6 eV) en raison d'une partielle substitution de l'iode par le brome.

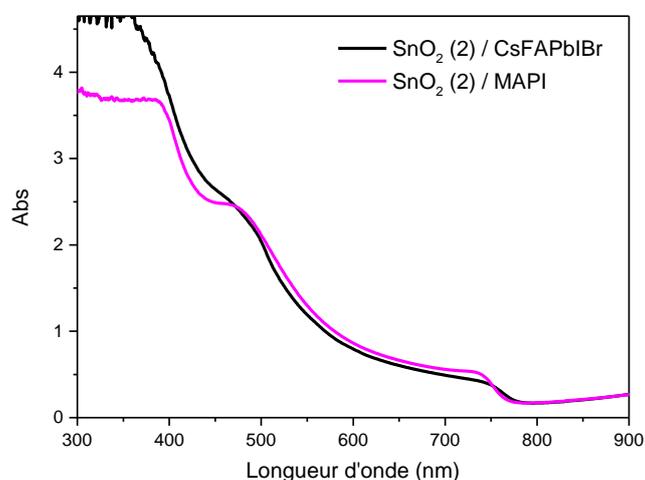


Figure 141. Spectres d'absorption des empilements $\text{SnO}_2 (2) / \text{MAPI}$ et $\text{SnO}_2 (2) / \text{Pérovskite double cations CsFAPbIBr}$ à t_0

La comparaison des performances électriques des dispositifs à base de doubles cations et ceux à base de MAPI sur la même couche N ($\text{SnO}_2 (2)$) est présentée dans le Tableau 11. Le remplacement de la MAPI par la pérovskite double cations a permis d'améliorer la V_{oc} d'environ 0,1 V et le FF de 8 points. Il faut noter que les performances électriques présentées dans ce chapitre pour ce système double cations ne sont optimisées et la valeur de J_{sc} légèrement inférieure de celle de la MAPI est à l'origine de différence d'épaisseur de couche active (250 nm).

Systèmes	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	Epaisseur couche active
$\text{SnO}_2 (2) / \text{MAPI} / \text{PTAA}_{(\text{Merck})}$	$0,92 \pm 0,02$	$21,6 \pm 0,75$	$0,62 \pm 0,01$	$12,1 \pm 0,4$	300 nm
$\text{SnO}_2 (2) / \text{FACsPbIBr} / \text{PTAA}_{(\text{EM Index})}$	$1,01 \pm 0,05$	$20,5 \pm 0,3$	$0,70 \pm 0,01$	$14,1 \pm 0,2$	250 nm

Tableau 11. Performances photovoltaïques des deux systèmes à base de $\text{SnO}_2 (2) / \text{MAPI}$ et $\text{SnO}_2 (2) / \text{Pérovskite double FACsPbIBr}$

7.1.3 Comparaison structurale entre la MAPI et la Pérovskite double cations

Nous avons vu pour la MAPI que le chlore est un élément essentiel et est introduit par l'intermédiaire du précurseur PbCl_2 . De nombreuses études sur le chlore, ont montré son rôle efficace dans l'amélioration de la cristallisation de la MAPI et l'obtention de grains plus gros ce qui favorise l'efficacité et la stabilité.

Cependant, dans le but d'éviter la formation potentielle de MAPbCl_3 nous avons fait le choix de ne pas utiliser de chlore comme précurseur. Les images MEB de l'empilement $\text{SnO}_2(2) / \text{FACsPbIBr}$, présentée à la Figure 142, montrent une taille de grains beaucoup plus petite que dans le cas de notre système MAPI, ce qui n'empêche pas dans ce cas des performances initiales élevées (cf Tableau 11).

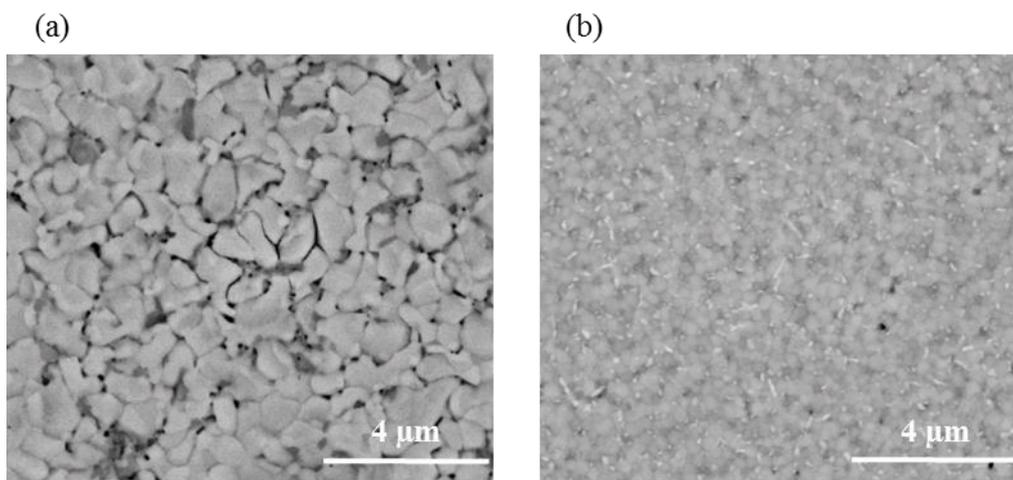


Figure 142. Images MEB de l'empilement (a) $\text{SnO}_2(2) / \text{MAPI}$ et (b) $\text{SnO}_2(2) / \text{FACsPbIBr}$ réalisées à t_0 juste après recuit

La caractérisation par DRX est effectuée sur la pérovskite double cations afin d'identifier les phases présentes. Le fait de savoir si le césium ajouté dans la structure de la pérovskite mixte est incorporé ou non dans la maille reste un sujet de débat. Des études ont montré que le pic de la FAPI commence à se décaler aux plus grands angles quand la quantité de césium ajouté dépasse les 20% par rapport au FA [141].

Le diffractogramme de la Figure 143 présente des pics caractéristiques d'une phase cubique similaire à la phase alpha de FAPbI_3 , de paramètre de maille $a = 6,303(5) \text{ \AA}$. Cette valeur est significativement inférieure à celle observée pour FAPbI_3 ($a = 6,362 \text{ \AA}$), du fait

vraisemblablement de la substitution partielle de I par Br. Les pics à $11,47^\circ$ et $12,67^\circ$ sont caractéristiques respectivement de la phase δ non photoactive, et de PbI_2 de structure hexagonale. Contrairement à notre système de référence MAPI, le PbI_2 est l'un des précurseurs rentrant dans la formation de la pérovskite FACsPbIBr. A cet effet, sa présence à t_0 (juste après recuit de la couche pérovskite), peut être la conséquence de présence de précurseurs non réagi totalement. A 39° et 49° nous avons attribué les pics présents à la phase CsI, précurseur qui a seulement partiellement réagi.

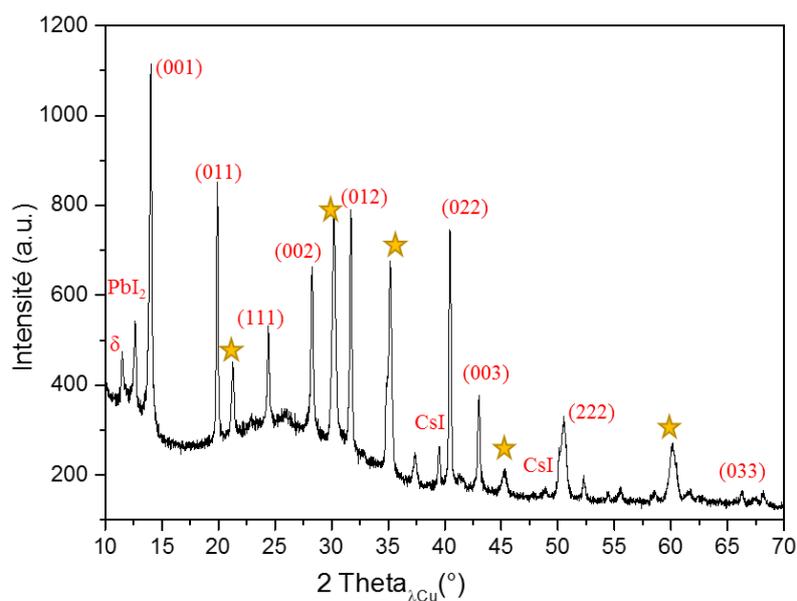


Figure 143. Scan $\theta / 2\theta$ de l'empilement $\text{SnO}_2(2) / \text{FACsPbIBr}$ à t_0 . Les signaux du substrat ITO sont signalés par une étoile jaune. L'indexation a été réalisée en considérant une phase cubique de type α -FAPbI.

7.1.4 Evaluation de la stabilité du système à base de pérovskite double cations

7.1.4.1 Caractérisations électriques des cellules complètes

La Figure 144 présente les performances électriques des cellules complètes à base de FACsPbIBr et leurs évolutions sous illumination continue jusqu'à 2500 heures

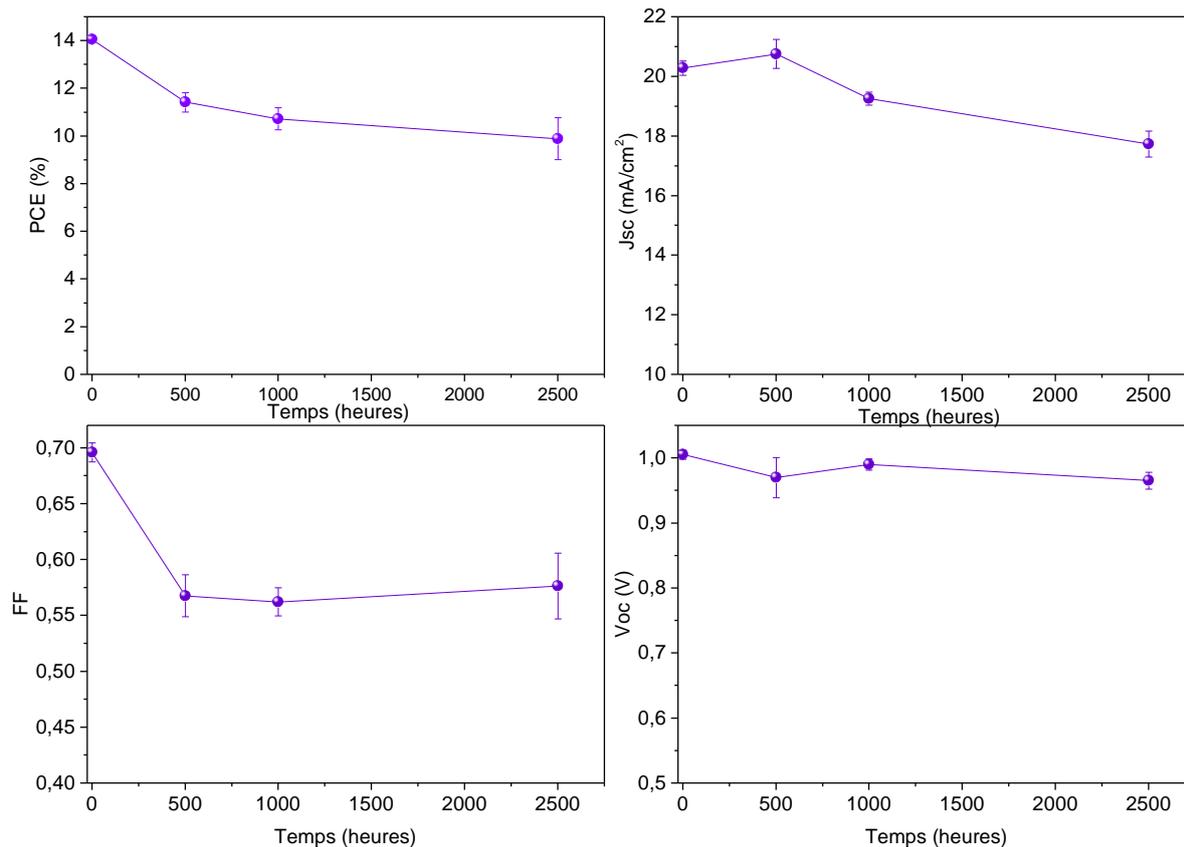


Figure 144. Evolution des performances photovoltaïques (PCE, Jsc, FF et Voc) des cellules à base de pérovskite double cations FACsPbIBr au cours du vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C / N₂)

Le PCE des cellules est de 14 % en moyenne à t₀ calculée à partir de 16 cellules fonctionnelles sur un total de 21 cellules. Après 500 heures de vieillissement, nous observons une perte de PCE de 17 % de sa valeur initiale, qui constitue le premier régime « burn in » observé sur les 500 premières heures. Ce qui est remarquable surtout c'est la baisse du FF qui passe de 0,7 à t₀ à 0,56 après 500 heures sous 1 sun. La perte de PCE est donc principalement attribuée à la baisse de FF, les Jsc et Voc étant stable sur cette durée. Cela indique que la couche active est stable pendant ce temps de vieillissement, et cette diminution aux premières 500 heures serait potentiellement attribuable aux interfaces.

Cependant, après 500 heures de vieillissement, le PCE des cellules décroît très faiblement et reste supérieur à 11 %. Pour cette durée (entre 500 et 1000 heures), le FF est constant tandis que la Jsc diminue de 7%. A 2500 heures sous 1 sun, le PCE continue à diminuer très légèrement avec une diminution progressive de la Jsc sur cette même durée de temps. Il est notable que la Voc reste quasiment constante pendant toute la durée du vieillissement. Cette stabilité est

remarquable des cellules sous illumination avec perte de seulement 4 % d'efficacité (perte de 20% du PCE initial). A reformuler, entre 500 et 2500h tu as un plateau pour le FF, une Voc quasi constante et une légère diminution de Jsc qui provoque une légère diminution de PCE soit une perte de 20% du PCE initial.

Nous pouvons noter deux régimes de dégradation des cellules : le premier qui se produit lors des 500 premières heures et cause la dégradation la plus importante se manifestant par la diminution du FF. Le deuxième mécanisme se produit après 500 heures, il concerne la baisse progressive et faible du Jsc. La stabilité des paramètres électriques, à l'exception du FF, pendant le premier régime de dégradation, permet d'élaborer l'hypothèse de mécanismes se produisant aux interfaces, notamment l'interface Pérovskite / Couche PTAA, étant donné qu'on peut supposer que l'interface SnO₂ (2) / MAPI est stable (démontrée précédemment). De plus, la couche de PTAA contient des dopants et leur comportement en vieillissement est inconnu.

Les cellules complètes à base de MAPI ont montré une dégradation importante après exposition à l'illumination continue pour une durée dépassant les 300 heures, même pour le système le plus stable SnO₂ (2) / MAPI. La modification de la couche active en passant au système double cations et la modification de la nature du PTAA, nous ont permis d'améliorer les rendements et la stabilité des cellules complètes sous illumination en modifiant l'interface couche Pérovskite / Couche P (cf. Figure 145).

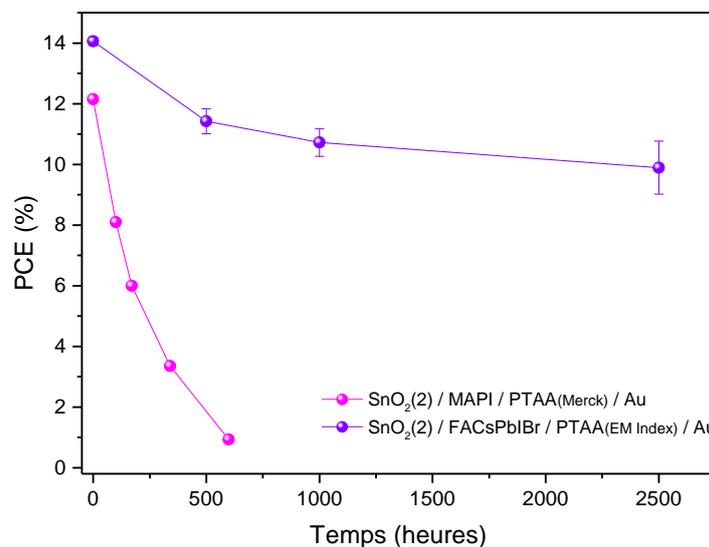


Figure 145. Evolution des PCE des cellules complètes à base de SnO₂ (2) / MAPI et SnO₂ (2) / FACsPbIBr sous illumination continue

Nous proposons par la suite de ce chapitre, des caractérisations de la pérovskite double cations sous illumination afin de pouvoir comprendre et expliquer les mécanismes pilotant ces deux régimes de dégradation.

7.1.4.2 Caractérisations de l'empilement SnO_2 (2) / FACsPbIBr sous illumination

7.1.4.2.1 Caractérisations optiques, structurales et morphologiques

Les spectres d'absorption réalisés sur l'empilement SnO_2 (2) / FACsPbIBr montre une bonne stabilité après 1000 heures de vieillissement sous illumination et 2000 heures en stockage à l'obscurité en atmosphère inerte (Figure 146). Ces résultats de stabilité sous illumination jusqu'à 1000 heures explique la stabilité de la V_{oc} observée en mesures électriques. Cela renforce davantage l'hypothèse de la stabilité de la couche active pendant les premières 500 heures (premier régime de dégradation).

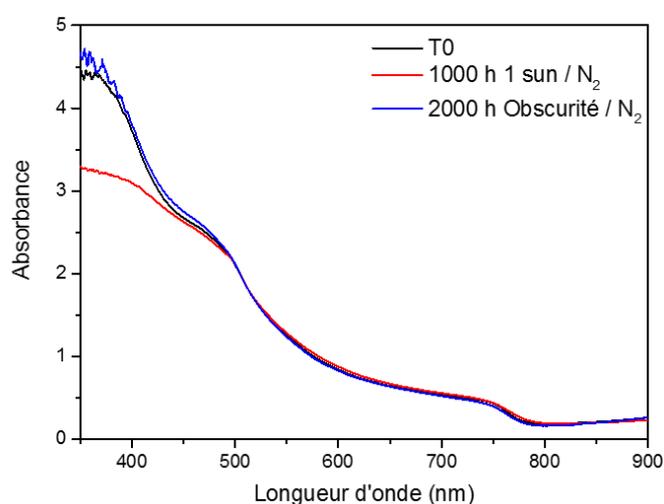


Figure 146. Spectre d'absorption de l'empilement SnO_2 (2) / FACsPbIBr vieilli 1000 heures sous 1 sun et 2000 heures à l'obscurité (atmosphère inerte)

Afin de sonder l'évolution de la pérovskite FAPI, de l'évolution de la phase jaune (δ) et de la formation du PbI_2 , des mesures DRX ont été effectuées sur l'empilement SnO_2 (2) / FACsPbIBr à t0 et vieilli 1000 heures sous illumination, et sont présentées à la Figure 147.

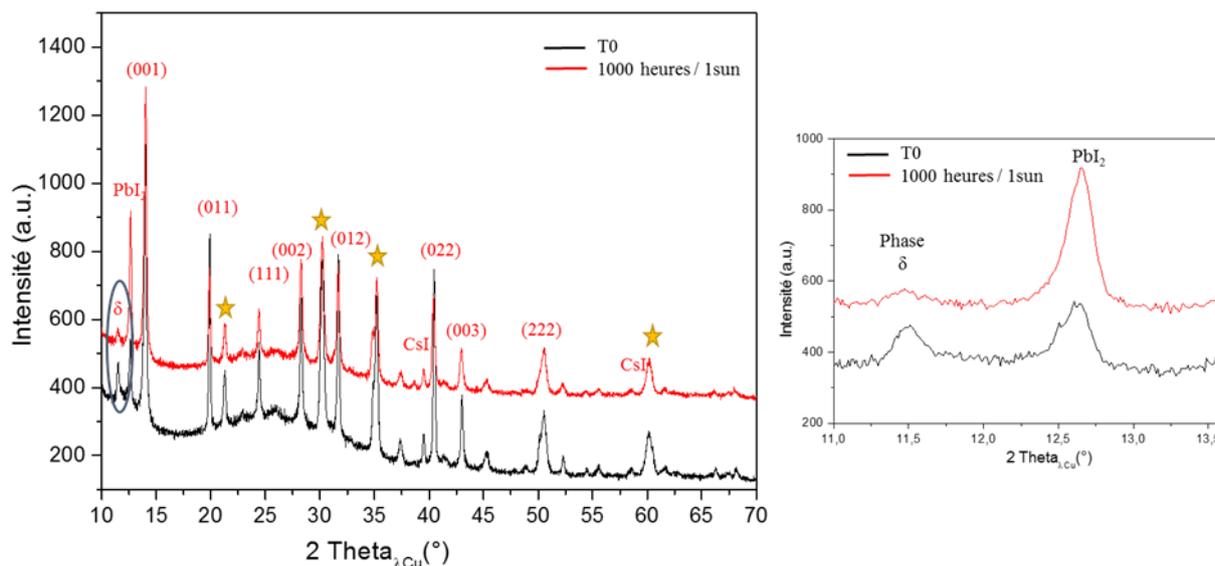


Figure 147. Scan $\theta / 2\theta$ des couches pérovskite double cations FACsPbIBr à t_0 (noir) et après 1000 de vieillissement sous illumination continue (rouge). Les familles de plan indiquées sont celles identifiées pour la structure FAPI

Après 1000 heures de vieillissement sous illumination, la phase δ non photoactive diminue ; sous l'effet de l'illumination, une partie de cette phase pourrait réagir et se convertir en pérovskite phase photoactive (FAPI) ou bien se dégrader.

De même, nous observons une formation de PbI_2 plus importante que celle qui existe à t_0 . La pérovskite se dégrade à partir de 1000 heures pour former le premier produit de dégradation qui est le PbI_2 . Sa formation au cours du vieillissement est quantifiée et représentée à la Figure 148, et montre une augmentation du ratio $\text{PbI}_2 / \text{FAPI}$ de 0,27 à t_0 , jusqu'à 0,4 après 2500 heures sous illumination.

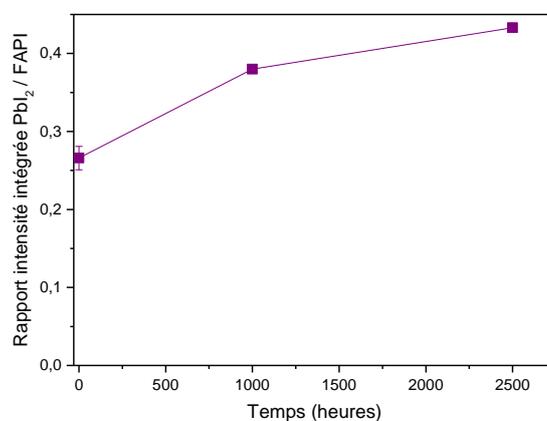


Figure 148. Variation du rapport d'intensité intégrée $\text{PbI}_2 / \text{FAPI}$ en fonction du temps de vieillissement

Les analyses MEB effectuées sur les couches de SnO₂ (2) / FACsPbIBr sont présentées à la Figure 149. La forme d'aiguille présente sur les couches à t0 peut être attribuée aux cristallites de PbI₂ provenant de précurseurs n'ayant pas réagi. Les analyses EDX sur ces aiguilles montrent un pourcentage de Pb et d'iode plus élevé que celui dans les cristallites circulaires correspondant à la pérovskite, avec un pourcentage de Brome (5%) et de Césium (1,5%) constant dans les deux zones. Etant donné que les mesures EDX sondent toute la profondeur de l'échantillon, ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse d'aiguilles de PbI₂ localisées à la surface.

% Atomique	C	N	I	Pb
Grain circulaire	22,6	24,6	24,4	11
Aiguille	17,7	/	41,9	18,7

Tableau 12. Répartition du pourcentage atomique en EDX des éléments C, N, I et Pb sur un grain et sur une aiguille d'une couche de pérovskite double à t0

Entre t0 et 500 heures sous illumination, la couche pérovskite est dense et totalement couvrante, les grains sont encore bien définis. En revanche, nous remarquons l'apparition de points noirs dans la couche (Figure 149 (b)). Nous pouvons penser que ces points se trouvent en surface, et non pas répartis dans la couche. Si c'était le cas, les caractérisations électriques des cellules devraient présenter des court-circuits et des baisses au niveau des Voc, ce qui laisse penser que ces points se trouvent en surface. De plus, les images MEB et les résultats DRX ne montrent pas d'évolution structurales ou morphologiques notables de la couche pérovskite durant les premières 500 heures, d'où une dégradation possible de l'interface avec le PTAA, ou interaction avec le PTAA.

Cependant, après 1000, 1500 et 2000 heures sous 1 sun, on observe une modification de morphologie de la pérovskite qui peut être responsable de la diminution des performances électriques durant le deuxième régime de dégradation observé en cellules complètes.

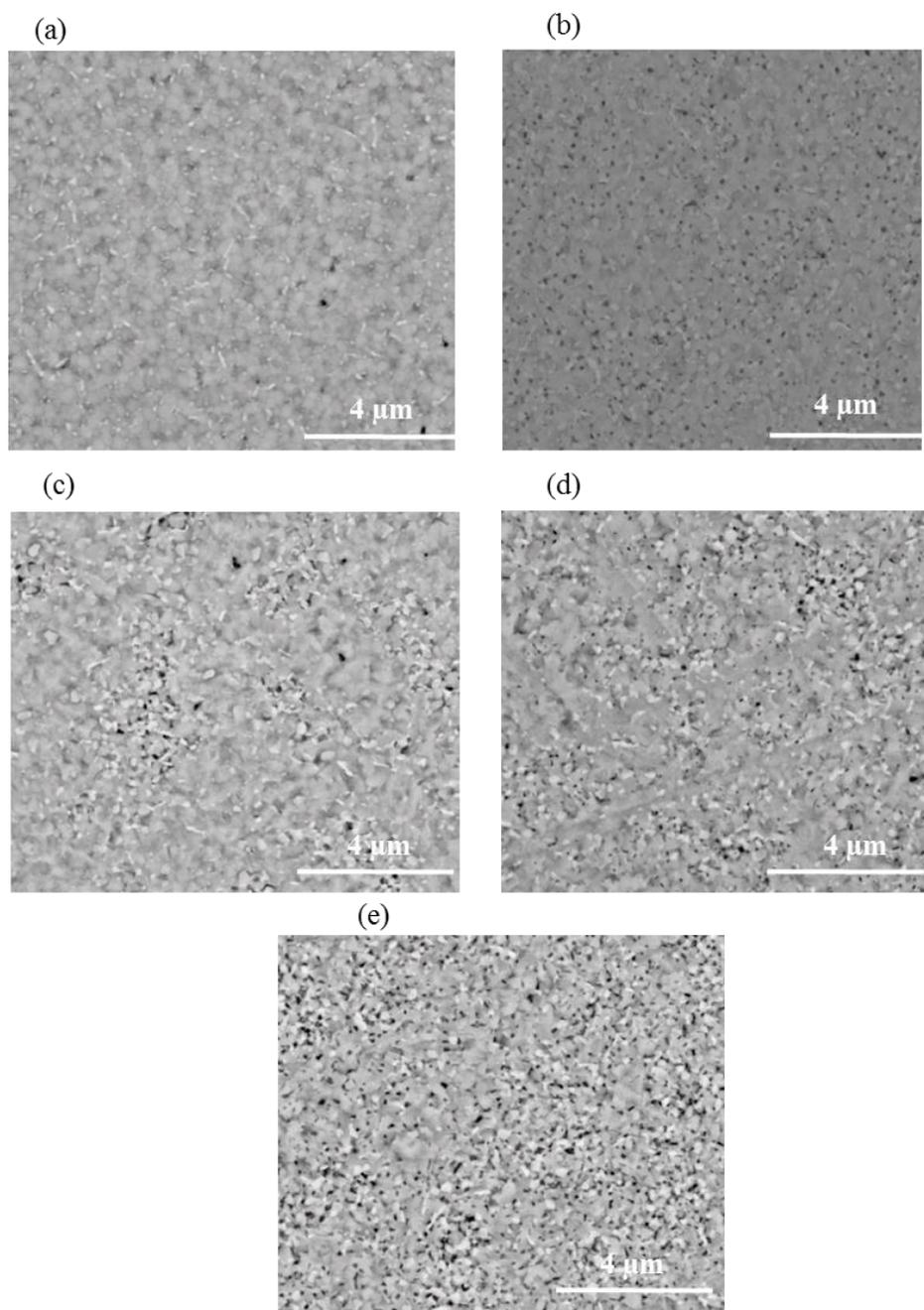


Figure 149. Images MEB de l'empilement SnO₂(2) / FACsPbIBr réalisées à (a) t0, et après (b) 500 heures, (c) 1000 heures, (d) 1500 heures et (e) 2000 heures sous illumination continue (1 sun / 35°C / N₂)

7.1.4.2.2 Caractérisations chimiques par XPS et ToFSIMS

Dans le but d'étudier la répartition des ions halogènes dans la couche de Pérovskite à t0 et après vieillissement, nous avons effectué des mesures XPS pour analyser l'extrême surface. Les conditions expérimentales de mesures de surface et de profil XPS ont été les mêmes que celles utilisées pour les mesures XPS effectuées sur la MAPI (cf. Chapitre 5).

En plus des éléments sondés dans le cas de la MAPI, la pérovskite FACsPbIBr contient en plus les éléments Br 3d (68-70 eV) et le Cs 3d (Cs 3d_{5/2} à 725 eV).

La Figure 150 présente tous les éléments sondés en XPS en extrême surface sur une couche de pérovskite double cations à t₀ et après 500 heures de vieillissement sous illumination. La valeur moyenne des pourcentages atomiques a été calculée à partir de mesures effectuées sur plusieurs échantillons.

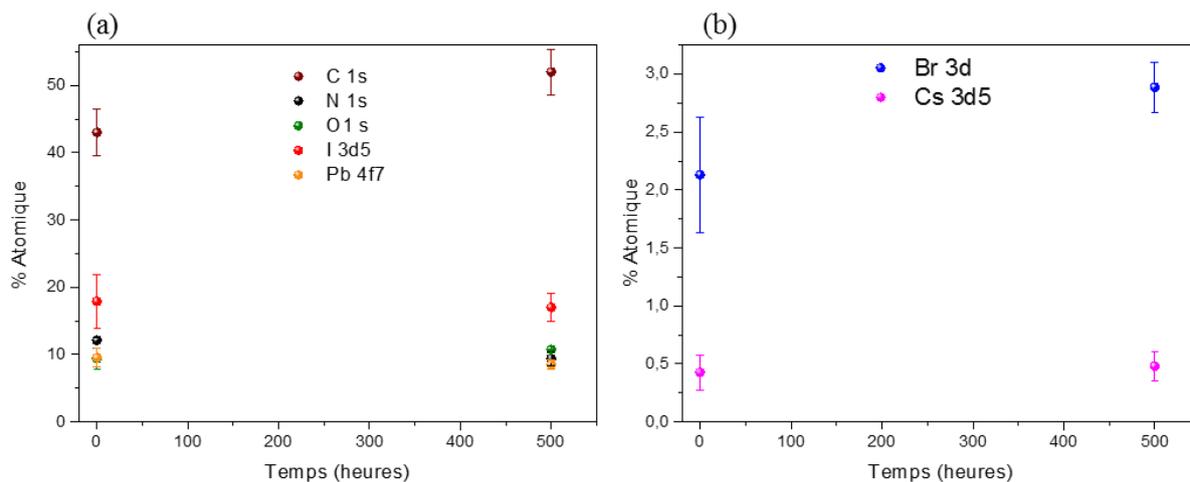


Figure 150. Répartition des éléments C, N, O, I, Pb, Br et Cs en surface de la pérovskite double cations à t₀ et après 500 heures sous 1 sun

Les pourcentages atomiques observés à t₀ sont cohérents avec la stœchiométrie de la structure pérovskite, notamment par rapport à la quantité de Césium ajouté (5 %). Nous retrouvons un rapport de pourcentage atomique Cs / Pb égal à environ 0,05. Néanmoins, il n'est pas possible de connaître si ce césium est dans la structure pérovskite ou présent sous d'autre forme, par exemple CsI. De même pour le brome (2,2 % à t₀), le rapport Br / I étant égal à 0,2 dans la structure Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃, nous retrouvons un rapport Br / I inférieur au rapport attendu. Ceci peut indiquer que la totalité du brome introduit dans la structure ne se trouve pas entièrement en surface.

Par ailleurs, nous remarquons qu'aucun changement significatif n'a eu lieu entre t₀ et après vieillissement : les éléments sont répartis de la même manière sans différence notable entre t₀ et 500 heures. Néanmoins, une augmentation du pourcentage du Br est observée : passage de 2 % à 2,7 % après 500 heures, mais compte tenu de l'écart type non négligeable à t₀ de ce pourcentage, cette variation est considérée faible. L'augmentation de la quantité de carbone

observée après vieillissement pourrait être due à une contamination possible avec le sachet transparent dans lequel les substrats sont mis pour vieillissement.

Les analyses XPS de surface durant les premières 500 heures de vieillissement sont cohérentes avec les stabilités observées, et traduisent le fait que la surface est également stable sur cette même durée.

Nous avons réalisé des mesures de profil en XPS et en ToFSIMS afin de sonder la répartition des halogènes (XPS) et radicaux (ToFSIMS) dans la couche. Les profils XPS réalisés sur l'empilement SnO₂ (2) / FACsPbI₃ sont effectués à t₀ et après 500 heures de vieillissement. Nous avons remarqué la formation du Pb métallique au cours de la première abrasion par Ar⁺: le pic de plomb augmente d'intensité indiquant la formation du PbI₂, qui se dégrade à son tour pour former le Pb⁰ comme le montre la Figure 151. Cette dégradation est purement liée au faisceau, identique à celle observée dans le cas de la MAPI.

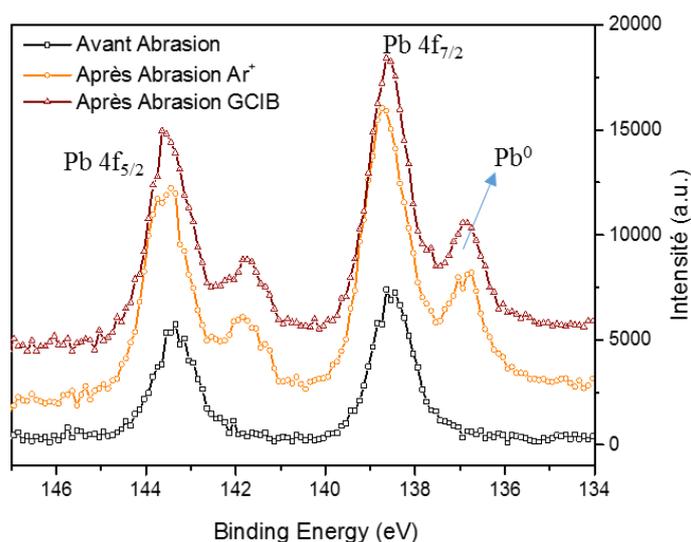


Figure 151. Evolution du spectre du Pb 4f avant abrasion et après abrasion avec l'Ar⁺ et le GCIB indiquant la formation du Pb métallique après l'abrasion par Ar⁺. Après abrasion par le GCIB, pas d'effet sur la formation du Pb métallique

Cette dégradation de la pérovskite due au faisceau élimine certains éléments tels que le carbone et l'azote, et favorise la formation de Pb et I. Pour cela, la quantification de l'évolution du Cs et Br est erronée et ne peut pas être prise en compte. Il sera intéressant de refaire ces mesures de profils tout en modifiant les conditions d'abrasion afin de minimiser la dégradation de la pérovskite.

Le profil de profondeur TOF-SIMS permet de sonder la distribution des cations organiques et des radicaux formés à partir des ions halogènes dans la profondeur du film. Une répartition non uniforme des cations organiques du FA pourrait entraîner un gradient à l'intérieur du dispositif et des interfaces plus riches en Pb-I par exemple, ce qui pourrait affecter directement les rendements des dispositifs [142] [143]. Ces résultats sont présentés à la Figure 152 pour la couche de pérovskite à t0 et à la Figure 153 après vieillissement 500 heures.

Les répartitions des radicaux dans les couches de pérovskite montrent des gradients identiques, nous n'observons pas de variation significative de la distribution des radicaux entre t0 et 500 heures. Ce qui montre que les bulks des deux couches ne diffèrent pas significativement quand elles sont vieilles jusqu'à 500 heures. La pérovskite semble stable pendant cette durée, étayant l'hypothèse que les points noirs observés en MEB se trouvent probablement en surface de la pérovskite ce qui pourrait causer une dégradation de l'interface avec le PTAA et entraîner par suite la diminution des FF des cellules lors des premières 500 heures sous illumination.

Néanmoins, nous n'avons pas pu suivre le signal de répartition du CsPb^+ ou CsI^+ , étant donné que le faisceau d'ions secondaires utilisé pour abrasion est le Cs^+ , ce qui fait que tous les signaux présents avec du Cs résultent de l'interaction et recombinaison immédiate entre les ions Cs^+ du faisceau et les atomes de Plomb ou Iode de la pérovskite. En revanche, les résultats de profil XPS ne montrent pas de variation de répartition des ions Cs entre t0 et 500 heures.

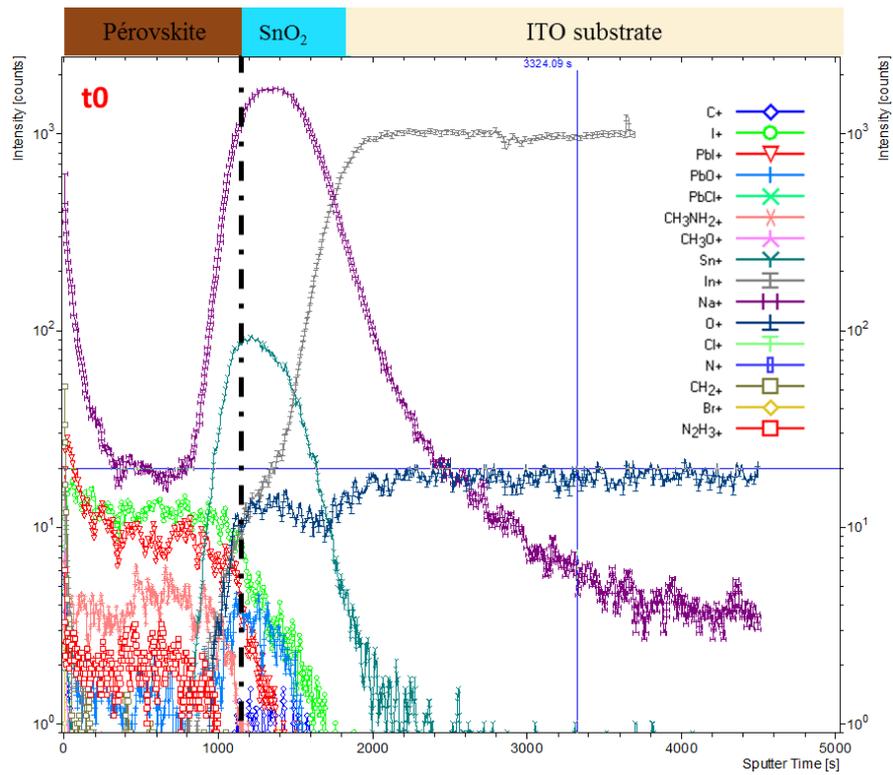


Figure 152. Profil ToFSIMS de l'empilement SnO_2 (2) / Pérovskite FACsPbIBr à t_0

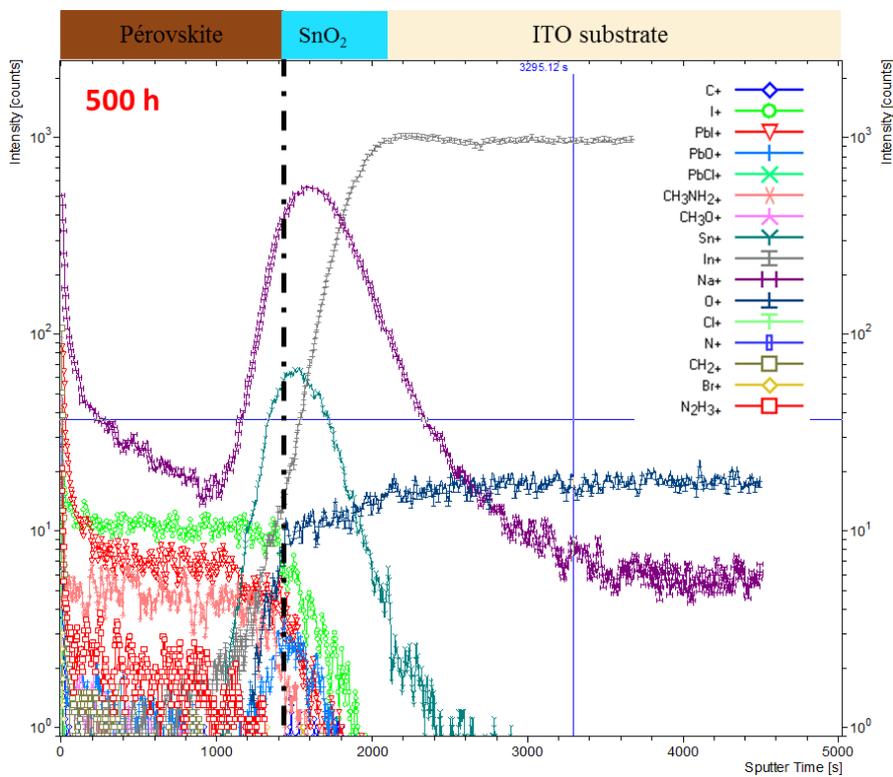


Figure 153. Profil ToFSIMS de l'empilement SnO_2 (2) / Pérovskite FACsPbIBr après 500 sous illumination continue

Les caractérisations par ToFSIMS ont récemment été utilisées pour montrer le changement d'uniformité des distributions des cations organiques au sein de la pérovskite multi cations dans les dispositifs ; la répartition du FA évolue entre t_0 et après 1000 heures d'exposition à l'air, causant la dégradation et la perte d'efficacité [143].

7.1.5 Perspectives envisageables pour le système double cations

Le vieillissement des cellules complètes à base de pérovskite double cations a montré une bonne stabilité lors du vieillissement sous illumination continue. Nous avons noté deux régimes de dégradation : un « burn-in » durant les premières 500 heures et ensuite une diminution progressive jusqu'à 2500 heures.

Afin de mieux comprendre le rôle du PTAA dans ce vieillissement des cellules complètes, il serait intéressant de faire vieillir la couche de pérovskite avec et sans la couche de PTAA pendant 500 heures et déposer l'électrode d'or fraîche. Ainsi, la comparaison de ces deux vieillissements pourrait apporter la réponse quant au rôle de l'interface pérovskite / couche P dans le mécanisme de dégradation.

Les caractérisations chimiques, notamment les mesures de profils ToF-SIMS, des empilements SnO_2 (2) / Pérovskite FACsPbIBr illustrent également la nécessité d'une caractérisation complémentaire telle que la photoémission pour examiner la différence des propriétés électriques des films aux interfaces et avoir ainsi une comparaison plus complète entre ces deux couches minces.

Des vieillissements de l'empilement SnO_2 (2) / Pérovskite FACsPbIBr avec la couche P en dessus peuvent être envisageables afin de caractériser l'empilement SnO_2 (2) / Pérovskite FACsPbIBr / PTAA sur cette même durée, les premières 500 heures, et identifier les défauts créés à cette interface.

Finalement, il sera également intéressant de poursuivre les vieillissements des cellules complètes pour une durée supérieure à 2500 heures afin de définir la limite maximale de stabilité.

7.2 Travail sur la couche P : remplacement du PTAA

Afin de remédier aux problèmes de migration d'ion de l'électrode d'or et d'instabilité des couches P étudiés (P3HT et PTAA et PTAA dopé), des travaux préliminaires de remplacement de couche P ont été effectués à l'institut des matériaux (l'IMN) à Nantes, dans le cadre d'un projet de deux semaines. La couche P étudiée est l'oxyde de tungstène (WO_3) par dépôt physique en phase vapeur (PVD) et par voie chimique (spin coating). Après la préparation de ces couches à Nantes, les dispositifs ont été complétés à INES afin d'évaluer leurs performances électriques.

7.2.1 Dépôt WO_3 par PVD

Les dépôts par PVD se font dans le réacteur sous un niveau de vide d'environ 10^{-7} mbar en utilisant un gaz réactif (le O_2) avec une cible de tungstène. Afin d'obtenir une couche mince transparente de WO_3 , l'optimisation de plusieurs paramètres est nécessaire. Les paramètres qui ont été modifiés durant le dépôt sont la concentration d' O_2 et la puissance durant la décharge.

Différentes puissances, concentrations d'oxygène, tensions et courants de décharge ont été testées afin de choisir la concentration optimale d' O_2 permettant l'obtention d'une couche conductrice de WO_3 . Pour cela, la couche de WO_3 doit être non stœchiométrique ; avec un degré d'oxydation +V et +VI pour le tungstène. Les différentes conditions testées sont regroupées dans le Tableau 13.

Ces couches WO_3 ont été déposées sur verre / ITO pour les caractérisations, et sur l'empilement verre / ITO / couche N / Pérovskite (MAPI et Pérovskite double cations).

Puissance de décharge (W)	Quantité d'O ₂ en sscm (<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>)	Résultat
150	6	Dépôt métallique
100	2	Dépôt métallique
75	3	Dépôt semi-métallique
75	4	Couche transparente isolante
50	2	Couche transparente isolante
75	3,5	Couche transparente conductrice
50	1,5	Couche transparente conductrice

Tableau 13. Conditions de dépôt de la couche WO₃ par PVD : variation de la puissance de décharge et de la quantité d'oxygène

Les conditions optimales de dépôt, celles qui permettent d'obtenir une couche conductrice de WO₃, sont celles avec une quantité d'oxygène de 3,5 et 1,5 sscm pour des tensions 75 et 50 W respectivement, vu leur teneur en W⁵⁺, mis en évidence par XPS (2% et 5% respectivement).

Ces couches de WO₃ (contenant 5% de W⁵⁺) ont été testées en cellules complètes en tant que couche P. Les résultats électriques présentés dans le Tableau 14, montrent de très faibles performances. Ceci pourrait être dû à plusieurs facteurs, notamment l'épaisseur de la couche P (> 100 nm) et les travaux de sortie non adaptés.

Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
90 ± 15	12 ± 2	0,3 ± 0,15	0,35 ± 0,1

Tableau 14. Performances électriques des cellules à base de double cations réalisées avec une couche de WO₃ comme couche P

7.2.2 Dépôt WO₃ par voie chimique

La solution de WO₃, préparée à Nantes, est déposée tout d'abord sur verre / ITO en boîte à gants afin d'optimiser les conditions de dépôt et de recuit. Après traitement UV/O₃ de 30 minutes sur verre / ITO, la solution est déposée ensuite un séchage de 1 min à 80°C a lieu en boîte à gants avant de refaire un recuit à l'air à 220°C. La Figure 154 montre les spectres de transmittance du WO₃ déposée sur verre / ITO pendant et recuit pendant 20 ou 30 minutes et montrent une couche transparente.

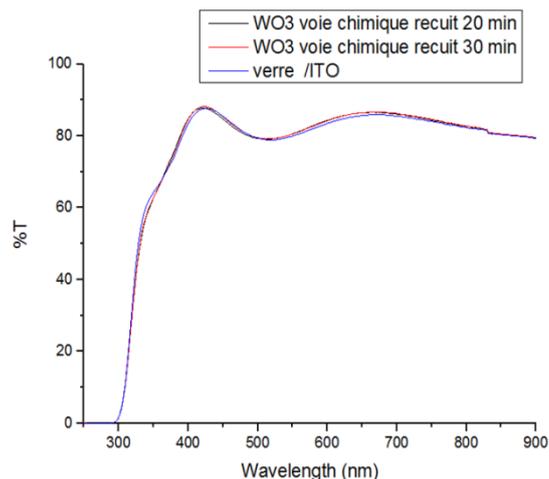


Figure 154. Spectres de transmittance de l'empilement verre / ITO / WO₃ déposé par voie chimique et recuit pendant 20 et 30 minutes

Néanmoins, le WO₃ est préparé dans une solution contenant de l'éthylène glycol. Des tests de dépôt sur la Pérovskite ont été fait et montrent que ce solvant polaire dissout la pérovskite (MAPI et double cations) et la dégrade (cf. Figure 155).

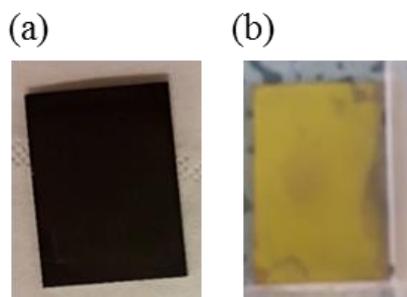


Figure 155. Photo d'une couche pérovskite double cations (a) juste après spin coating de la couche pérovskite et (b) après dépôt de la solution de WO₃ au-dessus de la pérovskite

7.2.3 Perspectives sur le travail sur la couche P

Il serait intéressant de poursuivre ce travail préliminaire initié sur le remplacement de la couche P de PTAA par une couche P inorganique, telle que le WO₃ tout en affinant encore plus les conditions de dépôts. Une solution serait de modifier la quantité d'oxygène entre 1,5 et 2 sccm (pour une puissance égale à 50 W) afin de trouver le bon rapport W⁵⁺/ W⁶⁺ et optimiser les travaux de sortie. De même, il serait indispensable de diminuer les épaisseurs de dépôt en diminuant le temps de dépôt.

Pour le dépôt par voie chimique, une solution serait de modifier le solvant, et de le remplacer par un solvant apolaire comme le toluène ou le méthyl naphthalène par exemple, pour être plus compatible avec le solvant utilisé pour la solution pérovskite.

De plus, une autre solution serait de tester d'autres matériaux inorganique (ou organique ?) de type P compatibles avec la pérovskite afin d'éliminer les problèmes de dégradation à cette interface et/ou empêcher la diffusion de l'électrode métallique.

Conclusion Chapitre VII

Le passage du système simple cation (MAPI) au système double cations est inévitable pour l'amélioration à la fois du rendement et de la stabilité. Le système optimisé à base de pérovskite double cations de structure $\text{FA}_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ a montré être un système robuste présentant des meilleurs rendements à t_0 (autour de 14 %). L'évaluation de la stabilité sous illumination continue en atmosphère inerte des cellules complètes de ce système optimisé a montré une bonne stabilité qui dépasse les 2500 heures. Deux régimes de dégradation sont observés : lors des premières 500 heures, les PCE des cellules diminuent de 17 % de sa valeur initiale, due principalement à une baisse de FF. Au-delà de 500 heures, la baisse du PCE est très faible et le PCE est conservé même après 2500 heures sous 1 sun.

Les caractérisations structurales effectuées à t_0 et après 500 heures de vieillissement montrent la présence du PbI_2 dans la couche de pérovskite à t_0 , et sa formation au cours du vieillissement. Une apparition de points noir sur la surface de la pérovskite a été observée grâce aux mesures MEB, après 500 heures de vieillissement. Ces points peuvent potentiellement interagir avec le PTAA au-dessus de la pérovskite, causant ainsi la baisse observée au niveau du FF. A partir de 1000 heures, nous observons un changement de la morphologie de la pérovskite mais son influence n'est pas critique pour le maintien des performances des cellules complètes sous illumination.

Grace à l'optimisation de la couche N et de la couche active, des stabilités sur des échelles de temps beaucoup plus longues sont désormais atteignables. Un travail d'optimisation sur la couche P reste nécessaire afin de supprimer la baisse de rendement observé durant les premières 500 heures, attribuée probablement à l'interface pérovskite / couche P et pour augmenter également davantage les rendements à t_0 . L'étude préliminaire faite sur le WO_3 serait à poursuivre, ainsi que le test de nouveaux matériaux inorganiques.

Conclusions

Le but principal de ce travail de thèse est la compréhension des mécanismes de vieillissement et l'amélioration de la stabilité sous illumination des cellules solaires à base de pérovskite. Une grande partie du travail a été consacrée à l'étude du matériau de référence, la pérovskite MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), pour finir avec l'introduction d'un matériau pérovskite plus stable et plus performant à base de doubles cations.

Au début de cette thèse, les deux systèmes de référence en cellules N-I-P à base de MAPI, étudiés au laboratoire, différaient par la nature de la couche N : le premier était à base d'AZO et le deuxième à base de SnO_2 . Je les ai caractérisés d'un point de vue chimique, morphologique et structural, et j'ai caractérisé leurs performances en cellule. L'impact de la couche N sur la morphologie de la MAPI a été mis en évidence et se traduit par une cristallisation différente sur ces deux couches avec des tailles de cristallites différentes : ~150 nm sur AZO et ~800 nm sur SnO_2 (1)_{thq}. Il en résulte des performances électriques plus faibles pour le système sur AZO, en plus d'une dispersion importante entre les cellules du fait d'un temps de recuit très court et donc difficile à contrôler. De plus, l'évaluation de la stabilité des cellules complètes sous illumination (1 sun / 35°C) des deux systèmes de référence a montré une forte dégradation des cellules à base d'AZO (< 1 heure) et une perte de 40% du PCE initial au bout des premières centaines d'heures pour les cellules avec SnO_2 (1).

Nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales de la couche MAPI et à leurs évolutions au cours du vieillissement. Dans ce but, nous avons réalisé une étude DRX poussée sur l'empilement de référence SnO_2 (1) / MAPI qui nous a, entre autres, permis de mettre en évidence l'existence de mâcles à l'origine de la double texture systématiquement observée avec les couches minces, due au caractère ferroélastique de la transition de phase cubique / tétragonale de la MAPI. L'étude in situ du processus de formation de la MAPI a révélé un mécanisme de formation par substitution ionique à partir de la phase MAPbCl_3 . Elle a permis d'expliquer l'origine du niveau élevé de déformation observé dans les couches minces, qui diminue fortement si le temps de recuit est prolongé jusqu'à conversion totale de MAPbCl_3 , ainsi que la dépendance observée des performances des cellules en fonction du temps de recuit de la couche active.

Après cette étude fondamentale de la structure de la MAPI à t_0 , nous avons cherché à comprendre les origines des instabilités de nos systèmes de référence sous illumination. A cette

fin, nous avons développé une approche originale, la méthodologie du vieillissement différentiel, qui consiste à faire vieillir différentes parties de l'empilement avant de le compléter et d'évaluer les performances du dispositif dans le but d'identifier l'origine de la dégradation.

Le vieillissement des couches N de référence vieilles seules n'a pas d'impact sur les performances des cellules réalisées avec ces couches N vieilles. Par contre, les vieillissements des demi-cellules AZO / MAPI ont montré une forte dégradation au bout des premières centaines d'heures de vieillissement. Cette dégradation se produit à une échelle de temps plus longue que celle des cellules complètes à base d'AZO, révélant le rôle de la couche P (ici le P3HT) et des interfaces avec l'électrode d'or dans le processus de dégradation des cellules complètes.

Pour le vieillissement des demi-cellules SnO₂ / MAPI vieilles, les cellules complètes réalisées avec ces empilements ont montré une perte de 35% du PCE initial durant les premières 200 heures, puis une stabilisation des performances jusqu'à 2000 heures sous 1 sun. Cela révèle l'existence de deux régimes de dégradation des cellules complètes pour ce système : un régime durant les premières centaines d'heures dû à la couche MAPI et / ou empilement couche N / MAPI, et un deuxième régime au-delà de 200 heures plutôt dû aux couches du dessus qui dégrade entièrement les performances des cellules complètes vieilles.

Nous nous sommes focalisés ensuite sur la compréhension du rôle de la couche MAPI et de l'interface couche N / MAPI dans le processus de dégradation des demi-cellules lors des premières centaines d'heures. Les caractérisations optiques, structurales et chimiques ont révélé la forte dégradation de la pérovskite chlorée MAPbCl₃, présente dans la couche MAPI à l'interface avec la couche N, durant le vieillissement sous illumination. Cette dégradation libère du chlore dans la couche MAPI qui migre et s'accumule en surface.

Compte tenu du rôle crucial que joue l'interface couche N / MAPI, nous avons accordé une attention particulière à l'influence de la composition chimique de la couche N sur les performances initiales et sur la stabilité des cellules. Par une étude détaillée, notamment par XPS, nous avons pu montrer que plus le taux de carbone est élevé, plus le PCE est faible. Par ailleurs nous montrons que l'utilisation d'un SnO₂ différent, notamment par sa composition chimique de surface, stabilise MAPbCl₃ et conduit à une amélioration significative des performances des cellules en vieillissement.

Plus précisément, le vieillissement des cellules complètes et demi-cellules ont montré des résultats différents. Les cellules complètes vieilles montrent une dégradation des performances progressive durant les premières centaines d'heures jusqu'à 600 heures. Par contre, les cellules réalisées avec les demi-cellules vieilles jusqu'à même 1000 heures ont montré une bonne stabilité : 85% du PCE initial est conservé. Cette amélioration de stabilité a été attribuée à la stabilité de la MAPbCl₃ sur cette couche N.

Après avoir optimisé l'interface couche N / MAPI un travail sur la couche active s'est basé sur les derniers travaux publiés utilisant les Pérovskite à cations et halogène mixtes. Les cellules à base de pérovskite Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃ présentent des rendements plus élevés (~ 14 %) que celles avec MAPI ainsi qu'une très bonne stabilité sous illumination continue en cellules complètes jusqu'à 2500 heures. Ainsi, comprendre la chimie de formation des pérovskites hybrides est essentiel pour optimiser les procédés de fabrication des cellules pour de meilleurs rendements et stabilité.

Finalement, ces travaux de thèse ont fait l'objet de présentations orales dans plusieurs conférences nationales et internationales, dont les JNPV en 2017, ABXPV et PSCO en 2018 et EMRS en 2019.

Perspectives

Ces travaux de thèse ont permis d'élaborer une méthodologie d'identification de couche ou d'interface à l'origine de la dégradation des cellules complètes grâce au vieillissement différentiel. Les analyses XPS des couches N permettant la corrélation entre le taux de carbone de surface et le PCE des cellules peuvent être envisagées dans le cadre d'études de nouvelles couches N : à partir du pourcentage de carbone en surface, un seuil limitant de carbone pour de bonnes performances électriques peut désormais être défini.

Après avoir mis en évidence les problèmes d'instabilités induits par les interfaces des couches P / Electrode d'or, des mesures de profil par ToFSIMS pourront être envisagées dans le but de sonder l'interface couche Pérovskite / couche P pour mettre en évidence la migration ionique ainsi que la diffusion d'or dans la couche P et couche active.

Pour les systèmes à doubles cations, des études structurales plus approfondies sur les mécanismes de formation de cette pérovskite sont nécessaires pour la compréhension des propriétés structurales de ce système très complexe. Une étude in situ durant le recuit pourrait permettre de définir les phases intermédiaires formées et le rôle du mélange d'halogènes (Br et Cs) dans le processus de formation de la pérovskite. De même, dans le but de comprendre la baisse des PCE et du FF au bout des premières 500 heures de vieillissement des systèmes avec les pérovskites double cations, des vieillissements différentiels des empilements verre / ITO / SnO₂ / FACsPbIBr / PTAA peuvent être effectués afin de déterminer le rôle du PTAA dans ce mécanisme de dégradation.

Cependant, d'autres moyens d'amélioration de la stabilité de l'interface couche P / Electrode d'or peuvent être envisagés notamment le travail sur la couche P en la remplaçant par une couche P inorganique. Il serait intéressant de poursuivre les travaux déjà initiés sur la couche inorganique WO₃ en tant que couche P pour les architectures N-I-P ou en tant que couche N pour les architectures P-I-N.

Annexes

Annexe 1

La Figure 156 illustre les différents substrats mesurés en RPE : Verre / ITO, Borosilicate / ITO, Silicium / ITO et PET / TCO, le but étant de choisir le substrat qui ne donne pas de signal dans la gamme spectrale de champ magnétique entre 3000 et 4000 G (signal attendu pour le Pb^{2+} et les radicaux organiques).

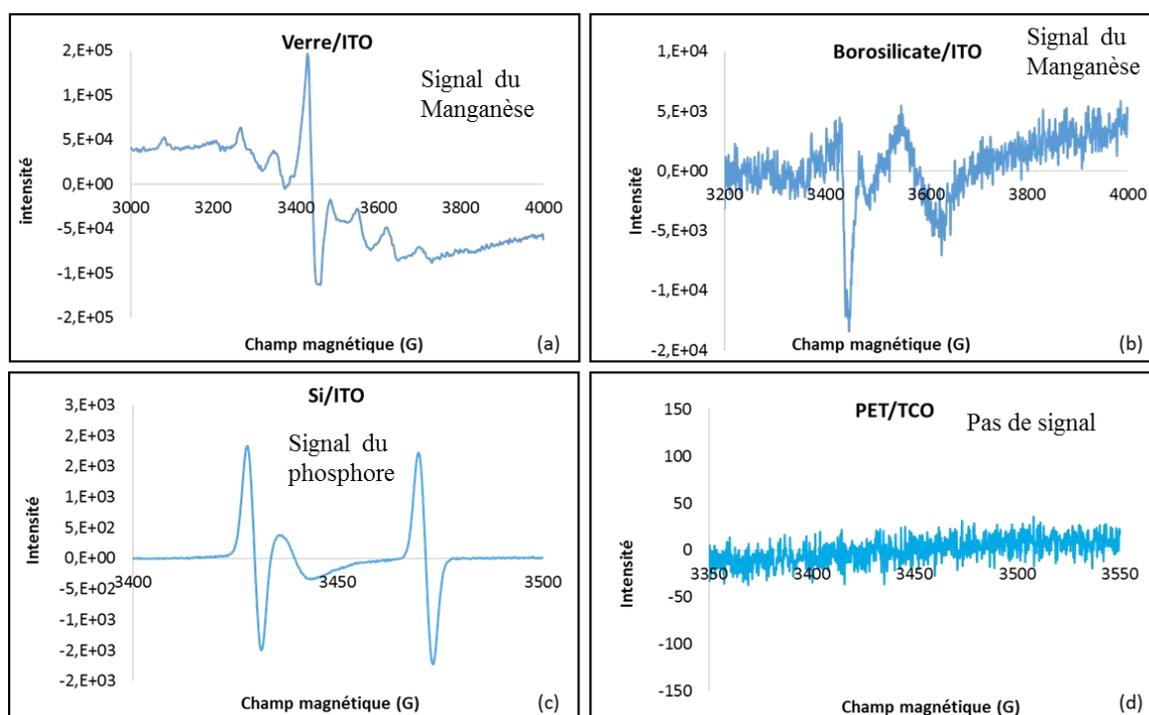


Figure 156. Spectre RPE montrant le signal du Manganèse Mn^{2+} du (a) le verre / ITO et (b) du borosilicate / ITO, (c) le spectre RPE du phosphore du Silicium / ITO, le spectre RPE du PET / TCO ne montre aucun signal entre 3000 et 4000 G.

Annexe 2

Les couches d'AZO déposées sur verre / ITO ont été étudiées à t_0 avant et après traitement de 30 minutes par UV/O₃. Les contributions principales en surface à laquelle on s'attend sont principalement le Zinc, l'Aluminium et l'Oxygène. Cependant, la contamination par le carbone organique est présente sur toute la surface de l'échantillon. Le spectre de survol est présenté à la Figure 157. On note la présence de signal d'Indium (In 3d _{3/2} à 425,5 et In 3d _{5/2} à 444,5), provenant de la couche d'ITO au-dessous, ce qui indique que la couche d'AZO n'est pas couvrante, d'où le signal de l'indium observé.

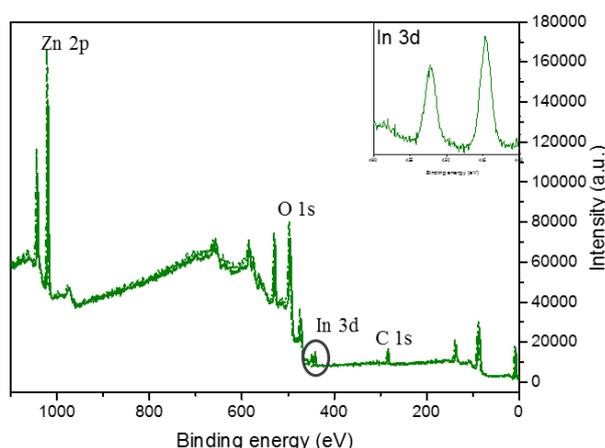


Figure 157. Spectre de survol de la couche d'AZO mettant en évidence la présence du signal d'Indium

Le Tableau 15 rassemble les énergies des liaisons typiquement observées avec la couche AZO.

	Zn	Al	OI	OII	OIII	CI	CII	CIII
Binding Energy (eV)	1021,3	74	530	531,2	532,5	284,8	286,4	288,7
Composé	ZnO	Al ₂ O ₃	ZnO Al ₂ O ₃	ZnO	C-O	C-C	C-O	C = O

Tableau 15. Energies de liaison et composantes de chaque élément de la couche AZO

Les spectres des éléments C 1s, O 1s, Zn 2p _{3/2} et Al 2p présents en surface de la couche mince d'AZO sont présentés à la Figure 158. Le spectre du zinc Zn 2p _{3/2} présente une composante correspondant à l'état d'oxydation Zn²⁺ sous la forme chimique de l'oxyde de zinc (ZnO). Le spectre de l'aluminium Al 2p ne comporte qu'une seule composante, son énergie de liaison est égale à 74,0 eV associée à l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Le spectre de l'oxygène O 1s présente trois contributions : OI à 530,0 eV, OII à 531,2 eV, OIII à 532,5 eV. La première composante

est attribuée à la fois au ZnO et au Al₂O₃, tandis que le composant d'énergie de liaison 531,2 eV est associé à ZnO avec O²⁻ dans les régions déficitaires en oxygène dans la matrice de ZnO. La dernière composante dont l'énergie de liaison est la plus élevée (532,5 eV) est liée à la contamination du carbone en surface (C-O).

La décomposition du spectre C 1s montre trois composantes : la première composante (CI) est située à 284,8 eV et correspond au carbone C - C, les deuxième et troisième (CII et CIII) à la liaison oxygène sous forme de C - O à 286,4 eV et C = O à 288,7 eV, respectivement.

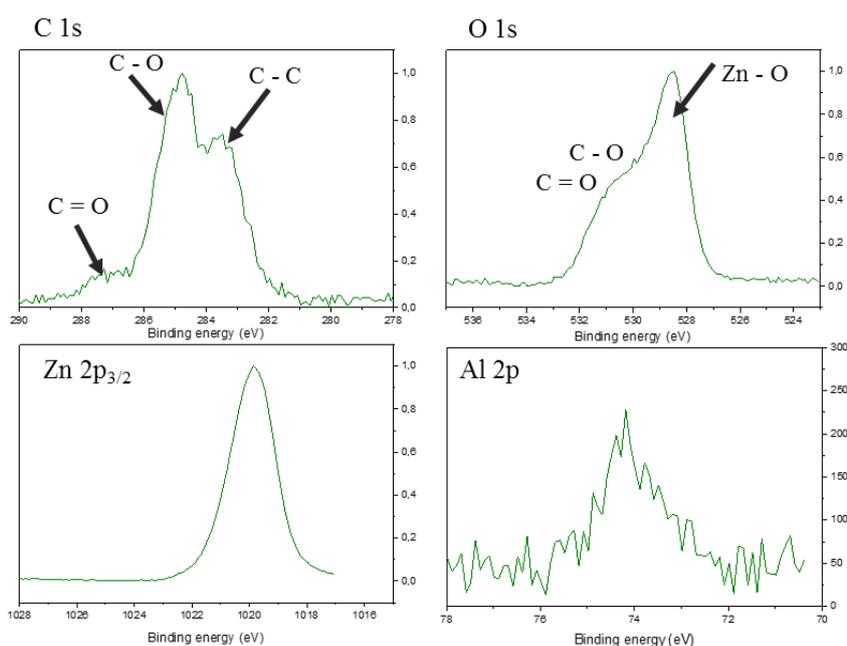


Figure 158. Spectres XPS des éléments C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2} et Al 2p d'une couche mince AZO

Nous avons étudié le rôle du traitement de surface par UV Ozone en comparant les variations de trois grandeurs importantes avant et après le traitement : le rapport Zn / Al, le rapport OII / OI et le taux de carbone induit par la contamination de surface. Les variations des pourcentages de ces composantes sont quantifiées et reportées dans le Tableau 16.

	OI	OII	OIII	CI	CII	CIII	$\frac{OII}{OI}$	$\frac{Zn}{Al}$
% atomique Avant traitement	17	10,7	12,3	8,7	18,6	2,7	0,63	38
% atomique Après traitement	27	14	8	9	2	1	0,52	27

Tableau 16. Variation des % atomiques des différents composants des éléments O 1s et C 1s avant et après traitement par 30 minutes UV/O₃

Références

- [1] D. M. Chapin *et al.*, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3],” *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677, 1954, doi: 10.1063/1.1721711.
- [2] Q. Fu *et al.*, “Recent Progress on the Long-Term Stability of Perovskite Solar Cells,” *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 1700387, 2018, doi: 10.1002/advs.201700387.
- [3] W. Chen *et al.*, “Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers,” *Science (80-.)*, vol. 350, no. 6263, pp. 944–948, 2015, doi: 10.1126/science.aad1015.
- [4] M. A. Green *et al.*, “Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 23–34, 2016, doi: 10.1038/nmat4676.
- [5] “SOLAR IN-DEPTH.” [Online]. Available: http://solarcellcentral.com/solar_page.html.
- [6] S. D. Stranks *et al.*, “Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding,” *Science (80-.)*, vol. 342, pp. 341–345, 2013.
- [7] Z. Song *et al.*, “Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications,” *J. Photonics Energy*, vol. 6, no. 2, 2016, doi: 10.1117/1.jpe.6.022001.
- [8] C. Zuo *et al.*, “Advances in Perovskite Solar Cells,” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 1500324 (1–14), 2016, doi: 10.1002/advs.201500324.
- [9] J. M. Ball *et al.*, and H. J. Snaith, “Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1739–1743, 2013, doi: 10.1039/c3ee40810h.
- [10] M. Liu *et al.*, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,” *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, 2013, doi: 10.1038/nature12509.
- [11] D. Liu *et al.*, “Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 133–138, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.342.
- [12] M. Sessolo *et al.*, “Perovskite solar cells join the major league,” *Science (80-.)*, vol. 350, no. 6263, p. 917, 2015, doi: 10.1126/science.aad5891.
- [13] E. S. Thibau, “Photoemission Spectroscopy Studies of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films and Interfaces,” University of Toronto, 2016.
- [14] M. A. Green *et al.*, “The emergence of perovskite solar cells,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.134.
- [15] W. J. Yin *et al.*, “Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 27, pp. 4653–4658, 2014, doi: 10.1002/adma.201306281.
- [16] P. Docampo *et al.*, “A Long-Term View on Perovskite Optoelectronics,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 339–346, 2015, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00465.
- [17] X. Liu *et al.*, “Orthorhombic-tetragonal phase transition in CaGeO³ perovskite at high temperature,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 15, no. 11, pp. 1231–1234, 1988, doi: 10.1029/GL015i011p01231.

- [18] H. Kim *et al.*, “Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: Roles of interfacial layers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 12–30, 2016, doi: 10.1039/c5ee02194d.
- [19] C. Li *et al.*, “Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 64, no. 6, pp. 702–707, 2008, doi: 10.1107/S0108768108032734.
- [20] J. M. Ball *et al.*, “Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 11, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.149.
- [21] I. Borriello *et al.*, “Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 23, pp. 1–9, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.235214.
- [22] D. B. Mitzi *et al.*, “Thin film deposition of organic-inorganic hybrid materials using a single source thermal ablation technique,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 542–544, 1999, doi: 10.1021/cm9811139.
- [23] M. Bouchard, “Pérovskites halogénées AMX₃: synthèse, substitution cationique et étude structurale,” Université Grenoble Alpes, 2018.
- [24] L. J. Norrby, “Why is Mercury Liquid?,” *J. Chem. Educ.*, vol. 68, no. 2, pp. 110–113, 1991, doi: 10.1021/ed068p110.
- [25] L. Ji *et al.*, “Band alignment of Pb-Sn mixed triple cation perovskites for inverted solar cells with negligible hysteresis,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 15, pp. 9154–9162, 2019, doi: 10.1039/c8ta11891d.
- [26] K. Jemli, “Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage,” UNIVERSITE PARIS-SACLAY, 2016.
- [27] T. M. Brenner *et al.*, “Hybrid organic - Inorganic perovskites: Low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–16, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2015.7.
- [28] N. G. Park, “Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 15, pp. 2423–2429, 2013, doi: 10.1021/jz400892a.
- [29] D. B. Mitzi *et al.*, “Conducting layered organic-inorganic halides containing <110>-oriented perovskite sheets,” *Science (80-.)*, vol. 267, no. 5203, pp. 1473–1476, 1995, doi: 10.1126/science.267.5203.1473.
- [30] P. Umari *et al.*, “Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ Perovskites for Solar Cell Applications,” 2014.
- [31] T. Baikie *et al.*, “Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 18, pp. 5628–5641, 2013, doi: 10.1039/c3ta10518k.
- [32] R. Ahmed *et al.*, “First-principles study of the structural and electronic properties of III-phosphides,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 44, no. 4, pp. 889–893, 2004, doi: 10.1016/j.physb.2007.10.342.
- [33] C. S. Ponseca *et al.*, “Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: Ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 14, pp. 5189–5192, 2014, doi: 10.1021/ja412583t.

- [34] A. Miyata *et al.*, “Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites,” *Nat. Phys.*, vol. 11, no. 7, pp. 582–587, 2015, doi: 10.1038/nphys3357.
- [35] G. Grancini *et al.*, “The impact of the crystallization processes on the structural and optical properties of hybrid perovskite films for photovoltaics,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3836–3842, 2014, doi: 10.1021/jz501877h.
- [36] E. Mosconi *et al.*, “First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 27, pp. 13902–13913, 2013, doi: 10.1021/jp4048659.
- [37] E. Knittle *et al.*, “Synthesis and equation of state of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite to over 100 gigapascals,” *Science (80-.)*, vol. 235, no. 4789, pp. 668–670, 1987, doi: 10.1126/science.235.4789.668.
- [38] N. G. Park, “Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology,” *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 65–72, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- [39] S. A. Kulkarni *et al.*, “Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 24, pp. 9221–9225, 2014, doi: 10.1039/c4ta00435c.
- [40] V. Adinolfi *et al.*, “The In-Gap Electronic State Spectrum of Methylammonium Lead Iodide Single-Crystal Perovskites,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 3406–3410, 2016, doi: 10.1002/adma.201505162.
- [41] T. J. Jacobsson *et al.*, “Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 22, pp. 10678–10685, 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01481.
- [42] A. Poglitsch *et al.*, “Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 11, pp. 6373–6378, 1987, doi: 10.1063/1.453467.
- [43] A. Binek *et al.*, “Stabilization of the trigonal high-temperature phase of formamidinium lead iodide,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 7, pp. 1249–1253, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b00380.
- [44] 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, doi: 10.1039/c5ee03874j.
- [45] J. W. Lee *et al.*, “High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of HC(NH₂)₂PbI₃,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 29, pp. 4991–4998, 2014, doi: 10.1002/adma.201401137.
- [46] C. C. Stoumpos *et al.*, “Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, 2013, doi: 10.1021/ic401215x.
- [47] G. E. Eperon *et al.*, “Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 982–988, 2014, doi: 10.1039/c3ee43822h.
- [48] N. Pellet *et al.*, “Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 12, pp. 3151–3157, 2014, doi: 10.1002/anie.201309361.

- [49] R. K. Misra *et al.*, “Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 326–330, 2015, doi: 10.1021/jz502642b.
- [50] W. S. Yang *et al.*, “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science (80-.)*, vol. 348, no. 6240, pp. 1234–1237, 2015, doi: 10.1126/science.aaa9272.
- [51] M. Saliba *et al.*, “Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance,” 2016.
- [52] L. K. Ono *et al.*, “Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 36, pp. 30197–30246, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b06001.
- [53] Z. Li *et al.*, “Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 284–292, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [54] A. Kojima *et al.*, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [55] K. Zhu, “Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 655–689, 2016, doi: 10.1039/C4CS00458B.
- [56] Y. Zhao *et al.*, “CH₃NH₃Cl-assisted one-step solution growth of CH₃NH₃PbI₃: Structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 18, pp. 9412–9418, 2014, doi: 10.1021/jp502696w.
- [57] H. S. Kim *et al.*, “High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile TiO₂ nanorod and CH₃NH₃PbI₃ perovskite sensitizer,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2412–2417, 2013, doi: 10.1021/nl400286w.
- [58] T. Leijtens *et al.*, “Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 2885, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1038/ncomms3885.
- [59] H. Zhou *et al.*, “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” 2014.
- [60] Q. Jiang *et al.*, “SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells,” *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801154, 2018, doi: 10.1002/sml.201801154.
- [61] T. Bin Song *et al.*, “Perovskite solar cells: Film formation and properties,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9032–9050, 2015, doi: 10.1039/c4ta05246c.
- [62] J. S. Shaikh *et al.*, “Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability,” *Mater. Des.*, vol. 136, pp. 54–80, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.09.037.
- [63] M. Bouchard *et al.*, “Direct Evidence of Chlorine-Induced Preferential Crystalline Orientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites Grown on TiO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 14, pp. 7596–7602, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11529.
- [64] N. Yantara *et al.*, “Unravelling the Effects of Cl Addition in Single Step CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 7, pp. 2309–2314, 2015, doi: 10.1021/cm502710r.
- [65] S. D. Stranks *et al.*, “Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 391–402, 2015, doi: 10.1038/nnano.2015.90.

- [66] H. C. Liao *et al.*, “Enhanced Efficiency of Hot-Cast Large-Area Planar Perovskite Solar Cells/Modules Having Controlled Chloride Incorporation,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 8, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1002/aenm.201601660.
- [67] 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, doi: 10.1039/c5ee03522h.
- [68] Y. Chen *et al.*, “Layer-by-layer growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ for highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 1053–1059, 2015, doi: 10.1002/adma.201404147.
- [69] H. Rao *et al.*, “A 19.0% efficiency achieved in CuOx-based inverted $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ solar cells by an effective Cl doping method,” *Nano Energy*, vol. 27, pp. 51–57, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.06.044.
- [70] F. Wu *et al.*, “Fast preparation of compact and stable perovskite films derived from PbCl_2 and $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mixed-lead-halide precursors,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 167, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.03.030.
- [71] P. Boonmongkolras *et al.*, “Understanding effects of precursor solution aging in triple cation lead perovskite,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 38, pp. 21551–21557, 2018, doi: 10.1039/c8ra03471k.
- [72] Henry J. Snaith *et al.*, “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites,” 2012.
- [73] 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, doi: 10.1038/nature12340.
- [74] Q. Chen *et al.*, “Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 622–625, 2014, doi: 10.1021/ja411509g.
- [75] G. E. Eperon *et al.*, “Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 151–157, 2014, doi: 10.1002/adfm.201302090.
- [76] Z. Song *et al.*, “Impact of Processing Temperature and Composition on the Formation of Methylammonium Lead Iodide Perovskites,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 4612–4619, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01017.
- [77] J. H. Im *et al.*, “Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 11, pp. 927–932, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.181.
- [78] W. Li *et al.*, “Controllable grain morphology of perovskite absorber film by molecular self-assembly toward efficient solar cell exceeding 17%,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 32, pp. 10399–10405, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b06444.
- [79] N. Ahn *et al.*, “Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 27, pp. 8696–8699, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04930.
- [80] Y. Deng *et al.*, “Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1544–1550, 2015, doi: 10.1039/c4ee03907f.
- [81] S. G. Li *et al.*, “Inkjet printing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on a mesoscopic TiO_2 film for highly efficient perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9092–9097, 2015, doi:

10.1039/c4ta05675b.

- [82] K. Hwang *et al.*, “Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 7, pp. 1241–1247, 2015, doi: 10.1002/adma.201404598.
- [83] T. Singh *et al.*, “Stabilizing the Efficiency Beyond 20% with a Mixed Cation Perovskite Solar Cell Fabricated in Ambient Air under Controlled Humidity,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1002/aenm.201700677.
- [84] N. J. Jeon *et al.*, “Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, 2014, doi: 10.1038/nmat4014.
- [85] T. Zhang *et al.*, “Controllable Sequential Deposition of Planar CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Films via Adjustable Volume Expansion,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3959–3963, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00843.
- [86] F. Hao *et al.*, “Controllable perovskite crystallization at a gas-solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10%,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 46, pp. 16411–16419, 2014, doi: 10.1021/ja509245x.
- [87] C.-W. Chen *et al.*, “Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 38, pp. 6647–6652, 2014, doi: 10.1002/adma.201402461.
- [88] D. Zhao *et al.*, “Annealing-free efficient vacuum-deposited planar perovskite solar cells with evaporated fullerenes as electron-selective layers,” *Nano Energy*, vol. 19, pp. 88–97, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.11.008.
- [89] J. H. Im *et al.*, “6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4088–4093, 2011, doi: 10.1039/c1nr10867k.
- [90] H. S. Kim *et al.*, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” 2012.
- [91] T. A. Berhe *et al.*, “Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 323–356, 2016, doi: 10.1039/C5EE02733K.
- [92] C. Zheng *et al.*, “Unraveling the water degradation mechanism of MAPbI₃,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 32, pp. 19385–19394, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b05516.
- [93] A. BEVERLY *et al.*, “Alkylammonium lead halides. Part 1. Isolated PbI₆⁴⁻ ions in (CH₃NH₃)₄PbI₆·2H₂O,” *Can. J. Chem.*, vol. 65, no. 9, pp. 1042–1046, 1987.
- [94] J. Yang *et al.*, “Investigation of CH₃NH₃PbI₃ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1955–1963, 2015, doi: 10.1021/nn506864k.
- [95] A. M. A. Leguy *et al.*, “Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 9, pp. 3397–3407, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00660.
- [96] Z. Shi *et al.*, “Perovskites-based solar cells: A review of recent progress, materials and processing methods,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, p. 729, 2018, doi: 10.3390/ma11050729.
- [97] B. Conings *et al.*, “Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 15, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500477.
- [98] H. S. Kim *et al.*, “Material and Device Stability in Perovskite Solar Cells,” *ChemSusChem*, vol.

- 9, no. 18, pp. 2528–2540, 2016, doi: 10.1002/cssc.201600915.
- [99] J. Cui *et al.*, “Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, 2015, doi: 10.1088/1468-6996/16/3/036004.
- [100] B. Philippe *et al.*, “Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures-A photoelectron spectroscopy investigation,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 1720–1731, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00348.
- [101] 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, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b02613.
- [102] N. Arora *et al.*, “Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%,” *Science (80-.)*, vol. 358, no. 6364, pp. 768–771, 2017, doi: 10.1126/science.aam5655.
- [103] Y. Fu *et al.*, “Nanowire Lasers of Formamidinium Lead Halide Perovskites and Their Stabilized Alloys with Improved Stability,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 1000–1008, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04053.
- [104] F. Wang *et al.*, “HPbI3: A new precursor compound for highly efficient solution-processed perovskite solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 1120–1126, 2015, doi: 10.1002/adfm.201404007.
- [105] J. P. Bastos *et al.*, “Light-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells: The Influence of 4-Tert-Butyl Pyridine and Gold,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 23, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1002/aenm.201800554.
- [106] W. Nie *et al.*, “Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 11574, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/ncomms11574.
- [107] L. Qiu *et al.*, “Engineering Interface Structure to Improve Efficiency and Stability of Organometal Halide Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, no. 2, pp. 511–520, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03921.
- [108] A. M. Soufiani *et al.*, “Lessons Learnt from Spatially Resolved Electro- and Photoluminescence Imaging: Interfacial Delamination in CH₃NH₃PbI₃ Planar Perovskite Solar Cells upon Illumination,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 9, p. 1602111, 2017, doi: 10.1002/aenm.201602111.
- [109] S. Cacovich *et al.*, “Gold and iodine diffusion in large area perovskite solar cells under illumination,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 14, pp. 4700–4706, 2017, doi: 10.1039/c7nr00784a.
- [110] S. Ito *et al.*, “Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16995–17000, 2014, doi: 10.1021/jp500449z.
- [111] B. Roose *et al.*, “Mesoporous SnO₂ electron selective contact enables UV-stable perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 30, pp. 517–522, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.10.055.
- [112] M. M. Tavakoli *et al.*, “Mesoscopic Oxide Double Layer as Electron Specific Contact for Highly Efficient and UV Stable Perovskite Photovoltaics,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 2428–2434, 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b05469.
- [113] Q. Dong *et al.*, “Energetically favored formation of SnO₂ nanocrystals as electron transfer layer in perovskite solar cells with high efficiency exceeding 19%,” *Nano Energy*, vol. 40, pp. 336–344, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.041.

- [114] R. Gottesman *et al.*, “Extremely slow photoconductivity response of CH₃NH₃PbI₃ perovskites suggesting structural changes under working conditions,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 15, pp. 2662–2669, 2014, doi: 10.1021/jz501373f.
- [115] A. F. Akbulatov *et al.*, “Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1211–1218, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b03026.
- [116] Y. Gao *et al.*, “Light-Induced Degradation of CH₃NH₃PbI₃ Hybrid Perovskite Thin Film,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 3904–3910, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11853.
- [117] R. Wang *et al.*, “A Review of Perovskites Solar Cell Stability,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 1808843, 2019, doi: 10.1002/adfm.201808843.
- [118] D. Wang *et al.*, “Stability of perovskite solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 147, pp. 255–275, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.025.
- [119] S. Ito *et al.*, “Carbon-double-bond-free printed solar cells from TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/CuSCN/Au: Structural control and photoaging effects,” *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 6, pp. 1194–1200, 2014, doi: 10.1002/cphc.201301047.
- [120] D. Wei *et al.*, “Photo-induced degradation of lead halide perovskite solar cells caused by the hole transport layer/metal electrode interface,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 5, pp. 1991–1998, 2016, doi: 10.1039/c5ta08622a.
- [121] M. I. Asghar *et al.*, “Device stability of perovskite solar cells – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, no. April, pp. 131–146, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.04.003.
- [122] J. Chen *et al.*, “High-Performance Thickness Insensitive Perovskite Solar Cells with Enhanced Moisture Stability,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 23, p. 1800438, 2018, doi: 10.1002/aenm.201800438.
- [123] T. Geske *et al.*, “Deterministic Nucleation for Halide Perovskite Thin Films with Large and Uniform Grains,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 40, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1002/adfm.201702180.
- [124] S. Ghosh *et al.*, “Role of ionic liquids in organic-inorganic metal halide perovskite solar cells efficiency and stability,” *Nano Energy*, vol. 63, p. 103828, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.06.024.
- [125] Y. Wu *et al.*, “Thermally Stable MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with Efficiency of 19.19% and Area over 1 cm² achieved by Additive Engineering,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 28, p. 1701073, 2017, doi: 10.1002/adma.201701073.
- [126] Z. Wang *et al.*, “Efficient and Air-Stable Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Solar Cells with n-Doped Organic Electron Extraction Layers,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 5, p. 1604186, 2017, doi: 10.1002/adma.201604186.
- [127] M. M. Tavakoli *et al.*, “Controllable Perovskite Crystallization via Antisolvent Technique Using Chloride Additives for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 17, p. 1803587, 2019, doi: 10.1002/aenm.201803587.
- [128] G. Xing *et al.*, “Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃,” *Science (80-.)*, vol. 342, pp. 344–347, 2013.
- [129] B. W. Park *et al.*, “Enhanced crystallinity in organic-inorganic lead halide perovskites on mesoporous TiO₂ via disorder-order phase transition,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 15, pp. 4466–4471, 2014, doi: 10.1021/cm501541p.

- [130] P. Dhingra *et al.*, “Hole-Transporting Materials for Perovskite-Sensitized Solar Cells,” *Energy Technol.*, vol. 4, pp. 1–49, 2016, doi: 10.1002/ente.201500534.
- [131] H. Tsai *et al.*, “Effect of Precursor Solution Aging on the Crystallinity and Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 201602159, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1002/aenm.201602159.
- [132] M. U. Rothmann *et al.*, “Direct observation of intrinsic twin domains in tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 14547, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/ncomms14547.
- [133] J. Zhao *et al.*, “Strained hybrid perovskite thin films and their impact on the intrinsic stability of perovskite solar cells,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 11, 2017, doi: 10.1126/sciadv.aao5616.
- [134] K. H. Stone *et al.*, “Transformation from crystalline precursor to perovskite in PbCl_2 -derived MAPbI_3 ,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05937-4.
- [135] N. Pellet *et al.*, “Transforming hybrid organic inorganic perovskites by rapid halide exchange,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 2181–2188, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00281.
- [136] Z. Ahmad *et al.*, “Instability in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells due to elemental migration and chemical composition changes,” Springer US, 2017.
- [137] L. Huang *et al.*, “UV-Sintered Low-Temperature Solution-Processed SnO_2 as Robust Electron Transport Layer for Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 26, pp. 21909–21920, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b04392.
- [138] F. Li *et al.*, “UV Treatment of Low-Temperature Processed SnO_2 Electron Transport Layers for Planar Perovskite Solar Cells,” *Nanoscale Res. Lett.*, no. 13:216, 2018.
- [139] J. Liang *et al.*, “Achieving High Open-Circuit Voltage on Planar Perovskite Solar Cells via Chlorine-Doped Tin Oxide Electron Transport Layers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, pp. 23152–23159, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b03873.
- [140] T. Wu *et al.*, “Chlorine capped SnO_2 quantum-dots modified TiO_2 electron selective layer to enhance the performance of planar perovskite solar cells,” *Sci. Bull.*, vol. 64, no. 8, pp. 547–552, 2019, doi: 10.1016/j.scib.2019.04.009.
- [141] W. Rehman *et al.*, “Photovoltaic mixed-cation lead mixed-halide perovskites: Links between crystallinity, photo-stability and electronic properties,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 361–369, 2017, doi: 10.1039/c6ee03014a.
- [142] F. Matteocci *et al.*, “Interface and Composition Analysis on Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 47, pp. 26176–26183, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b08038.
- [143] S. P. Harvey *et al.*, “Probing Perovskite Inhomogeneity beyond the Surface: TOF-SIMS Analysis of Halide Perovskite Photovoltaic Devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 34, pp. 28541–28552, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b07937.

Table des figures :

Figure 1. Distribution de Part d'énergie renouvelable dans la production d'électricité par source [BP Statistical Review of World Energy 2018]	9
Figure 2. Rendements de conversion certifiés des meilleures cellules solaires des laboratoires de recherche dans le monde depuis 1976 pour diverses technologies photovoltaïques. Rendements publiés par le Laboratoire National de l'Énergie Renouvelable (NREL).	16
Figure 3. Illustration de la structure cristalline ABX_3 de la Pérovskite [18]	18
Figure 4. (a) Spectre d'absorption UV visible de la Pérovskite $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Br_x)_3$. x étant compris entre 0 et 1 [40]. (b) Paramètres de mailles de $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Cl, Br$ ou I).....	20
Figure 5. Les 3 structures cristallines de la MAPI ($CH_3NH_3PbI_3$) : (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique.....	20
Figure 6. Illustration graphique de la modification des paramètres de maille de la MAPI après augmentation de la température [41].....	21
Figure 7. Résumé des facteurs de tolérance effectifs de différentes Pérovskites mixtes tirées de la littérature. (a) $MA_{0.6}FA_{0.4}PbI_3$, (b) $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ ($x=0,15$), (c) $MA_{0.13}FA_{0.87}PbI_3$, (d) $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$ et [e] $MA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_3$ [52] [53]	23
Figure 8. Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a) structure mésoporeuse N-I-P, (b) structure planaire N-I-P, (c) structure planaire P-I-N, et (d) structures mésoporeuse P-I-N	23
Figure 9. Illustration des valeurs de niveaux d'énergie par rapport au niveau de vide de différents matériaux ETL (à gauche), pérovskites et matériaux HTL (à droite), tirées de la littérature, dans des cellules solaires à Pérovskite. Ces valeurs peuvent changer en fonction des méthodes de dépôt et des traitements post-dépôt [62].	26
Figure 10. Image MEB de couche (a) MAPI obtenue à partir de solution de précurseurs sans chlore et (b) MAPI obtenue à partir de solution de précurseurs contenant 5% de Chlore.....	28
Figure 11. Techniques de dépôt des couches minces pérovskite MAPI : (a) dépôt en solution (voie chimique) en une étape, (b) dépôt par voie chimique en deux étapes, (c) dépôt en deux étapes par solution et évaporation et (d) dépôt par co-évaporation [7]	29
Figure 12. Etape de quenching par un anti-solvant pour la préparation de films de pérovskite multi cations uniformes et denses. La couche mince de pérovskite est ensuite recuite à $100^\circ C$	30
Figure 13. (a) Spectres UV-vis, acquis à des intervalles de 15 minutes, d'un film de MAPI exposé à une humidité relative de $98 \pm 2\%$. (b) Absorbance normalisée à 410 nm en fonction	

du temps pour les films de pérovskite exposés à diverses humidités relatives. Les données à 50% et 20% RH ont été acquises une fois toutes les 24 heures [94].....	33
Figure 14. Le rapport atomique I / Pb (cercle rouge) et N / Pb (diamant noir) à des températures élevées analysé à partir de la mesure par spectroscopie photoélectronique HAXPES [100]...	35
Figure 15. Courbes J-V de deux dispositifs préparés de manière identique et vieillis à 75°C en obscurité en atmosphère inerte (N ₂) pendant 16 h. Pour le 1er dispositif (a) l'électrode est retirée avant le chauffage, puis une nouvelle électrode d'or est déposée après 16h à 75°C. Pour le 2 ^{ème} dispositif (c), le vieillissement a été fait avec l'électrode d'or et la courbe J-V enregistrée après 16h à 75°C (courbe bleue). L'électrode d'or a ensuite été retirée puis remplacée par une nouvelle électrode (courbe rouge). Les courbes J-V ont été enregistrées à 20°C avec une vitesse de balayage de 10 mV.s ⁻¹ [101].....	36
Figure 16. Test de stabilité des cellules à base de MAPI avec spiro-OMeTAD ou CuSCN comme HTL, vieilles à 85°C à l'air pendant 1000 heures à l'obscurité [102].....	37
Figure 17. (a) Evolution du PCE des cellules solaires à base de MAPI sous 1 sun sans encapsulation à l'air pendant 12h: (1) FTO / TiO ₂ / MAPbI ₃ / CuSCN / Au et (2) FTO / TiO ₂ / Sb ₂ S ₃ / MAPbI ₃ / CuSCN / Au. Schéma de photodégradation des cellules solaires à base de MAPI (b) sans et (c) avec couche de Sb ₂ S ₃ sur TiO ₂ [110].	38
Figure 18. (a) et (b) Spectres d'absorption UV-visibles des couches pérovskite déposées sur SnO ₂ et TiO ₂ , respectivement, avant et après 6 h de vieillissement. (c) Evolution du PCE normalisé des cellules en fonction des 2 ETL utilisés, soumis à une irradiation UV de 100 min. (d) Suivi continu des PCE des cellules à base d'ETL SnO ₂ et TiO ₂ pendant 50 h sous azote et sous éclairage AM1,5 [113].	39
Figure 19. Evolution des spectres d'absorption (a) des films de MAPI exposés à l'irradiation et (b) des couches MAPI de référence conservés à la même température dans l'obscurité [115]	40
Figure 20. Evolution de la morphologie de la couche MAPI en fonction du temps de vieillissement photochimique caractérisée par MEB [115]	41
Figure 21. (a) Evolution de la composition chimique des films MAPI par EDX. Les lignes horizontales en pointillés indiquent les compositions chimiques attendues pour MAPI (ligne supérieure) et PbI ₂ (ligne inférieure). (b) Evolution de la composition par XPS au cours du vieillissement photochimique.....	42
Figure 22. Caractéristiques J-V et de la stabilité (a) balayages courant-tension du meilleur dispositif Cs ₅ M affichant des PCE supérieurs à 21%. (b) Vieillissement pendant 250 h de dispositifs Cs ₅ M (5% de Cs) et Cs0M (sans Cs) en atmosphère inerte maintenue à température ambiante sous illumination continue [44].	44

Figure 23. Test de stabilité d'une cellule solaire à base de pérovskite mixte RbCsMAFA. Le dispositif a été vieilli pendant 500 heures à 85°C sous illumination continue dans une atmosphère d'azote [51]	44
Figure 24. Performances photovoltaïques des cellules vieilles en fonction du temps d'irradiation à l'air ambiant (50% d'humidité à température ambiante). Le dernier point représente les performances électriques après remplacement de l'électrode d'or par une fraîche [120]	45
Figure 25. (a) Spectres d'absorption UV-Vis des couches MAPI avant et après irradiation. (b) Spectres DRX des cellules après retrait de l'électrode d'or [120].....	46
Figure 26. (a) Schéma de trois dispositifs avec différentes configurations HTL / électrodes. (b) Images MEB des électrodes d'or fraîches et dégradées des dispositifs. (c) Evolution des PCE normalisés des dispositifs avec les 3 configurations. Le vieillissement a été effectué sous une illumination continue à 75°C sous azote [101].	47
Figure 27. Meilleurs résultats de performance et de stabilité des cellules solaires à base de pérovskite MAPI reportés dans la littérature de 2013 à 2016 [121].	48
Figure 28. (a) Evolution de l'intensité relative des pics de PbI_2 (12,68 °) et de pérovskite (14,14°). (b) Evolution de la stabilité des cellules à base de MAPI non scellées stockées en boîte à gants (N_2) ou à l'air avec une humidité relative de 50% [122].....	49
Figure 29. Images MEB des films MAPI fabriqués avec des additifs de MAAC (a), MAAC + TSC (b) dans une solution de précurseurs.(c) performances des dispositifs vieillis sous illumination continu AM 1,5 (température 25°C et humidité relative <25%) ou dans un four à une température de 85°C (HR <25%) [124].....	50
Figure 30. Comparaison de la stabilité des dispositifs de pérovskite $MAPb_xI_{3-x}$ (référence) et $FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})$ avec des couches de transport d'électrons C60 (contrôlé) et avec 1% de N-DPBI. La configuration du dispositif est FTO / SnO_2 / C60 avec 1% N-DPBI / pérovskite / spiro-OMeTAD (dopée au Li-TFSI et au tBP) / Au. Les dispositifs ont été vieillis (a) sous illumination AM 1,5 à 76 mW, à l'air, sans filtre UV et (b) sous illumination AM 1,5 à 76 mW sous atmosphère inerte [126].....	51
Figure 31. Image MEB des couches de pérovskite (a) de référence et(b) avec l'additif FACL. (c) Evolution des PCE des cellules (de référence et avec l'additive FACL) vieilles sous illumination continue à température ambiante pendant 700 h à point de puissance maximale [127].	52
Figure 32. (a) L'architecture des cellules avec un empilement N-I-P. (b) Une photo d'un substrat avec deux cellules préparées au laboratoire	57

Figure 33. Schéma représentant un substrat verre / ITO gravé au laser et après déposition des contacts chrome-or par évaporation	58
Figure 34. Etape de préparation de la solution des précurseurs MAPI avant dépôt	60
Figure 35. Procédé de dépôt de la solution par spin coating sur couche N.....	60
Figure 36. Procédé de dépôt de la solution double cations par spin coating sur couche SnO ₂	61
Figure 37. Schéma des électrodes d'or déposées à l'aide d'un masque.....	62
Figure 38. Schéma récapitulatif du procédé de fabrication des cellules solaires à base de pérovskite mis en œuvre au laboratoire.....	63
Figure 39. Caractéristiques $J=f(V)$ sous obscurité (Dark) et sous éclairage (light) d'une cellule photovoltaïque	65
Figure 40. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	66
Figure 41. Schéma montrant les différents angles lors d'une mesure de diffraction des rayons X (RX).....	67
Figure 42. Représentation schématique des mesures DRX (a) out of plane et (b) in plane.....	68
Figure 43. Photo de l'équipement Panalytical Empyrean	69
Figure 44. Photo de l'équipement Rigaku Smartlab dans ses 2 configurations (a) configuration out of plane, (b) configuration in plane.....	70
Figure 45. Exemple d'un fit sur HighScore Plus à partir duquel on déduit l'intensité, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la position de Bragg	71
Figure 46. Schéma de la dynamique d'un moment magnétique en présence d'un champ magnétique statique.....	73
Figure 47. Spectromètre RPE Bruker E500 mode continu en bande X	73
Figure 48. Illustration schématique du principe de fonctionnement du spectromètre RPE.....	74
Figure 49. (a) substrat MAPI de référence déposée sur verre / ITO / AZO, (b) substrat MAPI après la trempe dans l'azote liquide à 20 K.	75
Figure 50. Schéma du processus de photoémission: (a) un photon d'énergie $h\nu$ interagit avec une surface solide et, après absorption du photon, un électron est éjecté dans une direction donnée. (b) bilan énergétique correspondant dans le cadre d'une image à une seule particule (ou à un électron), Φ_w indique le travail de sortie du matériau	76
Figure 51. Principe de fonctionnement d'un spectromètre XPS.....	77
Figure 52. Principe de fonctionnement du ToF-SIMS	78
Figure 53. Schéma de fonctionnement classique du ToF-SIMS pour des mesures de profilométrie double faisceau.....	79

Figure 54. Les deux empilements des cellules d'architecture planaire de type N-I-P des systèmes de référence : (a) Système 1 avec AZO comme couche N et P3HT comme couche P et (b) Système 2 avec SnO ₂ (1) comme couche N et PTAA comme couche P.....	83
Figure 55. Spectres d'absorption des deux empilements du système de référence AZO / MAPI et SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI	85
Figure 56. Images MEB vue de surface du substrat de (a) verre / ITO / AZO / MAPI et (b) verre / ITO / SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI.....	86
Figure 57. Scan $\theta / 2\theta$ des empilements AZO / MAPI et SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI réalisés après recuit de la MAPI	87
Figure 58. Caractéristiques J(V) des cellules à base d'AZO et SnO ₂ (1) _{thq}	89
Figure 59. Variation du PCE des cellules des deux systèmes de référence en fonction du temps de stockage à l'obscurité en atmosphère inerte.	90
Figure 60. Variation des Voc et Jsc des cellules des deux systèmes de référence en fonction du temps de stockage à l'obscurité en atmosphère inerte.	91
Figure 61. Variation du PCE des cellules stockées et mesurées à différents temps de stockage à l'obscurité et en atmosphère inerte dans des sachets thermoscellés	92
Figure 62. Evolution des Jsc, FF et Voc des cellules stockées et mesurées à différents temps de stockage à l'obscurité et en atmosphère inerte dans des sachets thermoscellés.....	93
Figure 63. Variation des PCE des cellules en fonction du temps de vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C).....	94
Figure 64. (a) Image MEB de la couche mince MAPI vue en coupe transversale indiquant une couche de 300 nm d'épaisseur. (b) Le diagramme de diffraction $\theta / 2\theta$ de la couche mince MAPI montrant la présence de pics de diffraction (hh0) et (00l) de MAPbI ₃ et (h00) de MAPbCl ₃ . Les pics associés au substrat ITO sont désignés par l'étoile orange. En insert, le zoom souligne la présence de la double orientation [h00] / [00l]	100
Figure 65. Mesure Rocking Curves au pic de diffraction MAPI (220).....	101
Figure 66. Représentation de la structure cubique (a et c) et tétragonale (b et d) de la MAPI. (c) et (d) montre la relation entre les deux mailles : $a_T \sim \sqrt{2} a_C$ et $c_T \sim 2 a_C$	102
Figure 67. Diagramme de diffraction $\theta / 2\theta$ des 4 ordres de la MAPI en fonction de la température. A l'approche de la transition de phase tétragonale / cubique les pics (hh0) et (00l) de la structure tétragonale convergent pour ne plus donner qu'un seul pic (h00) dans la phase cubique.	103
Figure 68. Pic de diffraction associé à la présence de PbI ₂ de structure hexagonale résultant de la dégradation de la phase MAPI	104

Figure 69. Diagrammes de diffraction $\theta / 2\theta$ des 4 ordres de la MAPI enregistrés sans stabilisation en température pendant le retour à température ambiante (de 80°C à RT). Chaque scan dure 12 minutes.	105
Figure 70. (a) Représentation des structures cubique et tetragonale de la MAPI, (b) Représentation de la maille de MAPbI ₃ tétragonale : inclinaison des octaèdres dans les deux directions [110] et [001].	106
Figure 71. Scan 1 et 4 des mesures DRX effectuées sur le même échantillon illustrant la transformation de domaine [001] en [hh0] sous faisceau rayons X. L'intensité du pic de substrat ITO, présenté en insert, reste identique entre le scan 1 et 4	106
Figure 72. Evolution des paramètres de maille de la MAPI couche mince en fonction de la température	107
Figure 73. Diagramme DRX de la poudre MAPI utilisée comme référence. La courbe verte représente le résultat de l'affinement de Le Bail du diffractogramme sur poudre confirmant la structure MAPI tétragonale à la température ambiante, avec $a = 8,873 (\pm 0,002) \text{ \AA}$ et $c = 12,662 (\pm 0,004) \text{ \AA}$	108
Figure 74. Evolution des paramètres de maille lors du chauffage de l'échantillon de poudre MAPbI ₃ pris comme référence. Les paramètres de maille ont été obtenus par affinement de Le Bail	109
Figure 75. Evolution des paramètres de maille (a) et (c) de la poudre et (b) et (d) de la couche mince MAPI lors du chauffage. L'échelle de couleur représente la déformation du réseau MAPI calculée par rapport à la poudre considérée comme MAPbI ₃ de référence.	111
Figure 76. Evolution des paramètres de maille de la couche mince MAPI lors du chauffage sur couche SnO ₂ (orange), TiO ₂ (vert) et la poudre (bleu)	113
Figure 77. <i>Mesure DRX d'un film mince MAPI après dépôt de la solution précurseur et avant le recuit. En insert, rocking curve mesurée sur le pic MAPbCl₃ (200).</i>	114
Figure 78. Diagramme DRX de la poudre obtenue après centrifugation de la solution de précurseur. Les tirets rouges indiquent les pics attendus de la MAPbCl ₃	115
Figure 79. Diffractogrammes mesurés avec la couche mince après dépôt de la solution, au cours du recuit à 100°C. Le premier scan correspond à la première mesure enregistrée à température ambiante et montre uniquement la présence de MAPbCl ₃ . Au cours du recuit à 100°C, l'évolution des diagrammes met en évidence l'augmentation du pic de MAPI (100) et la diminution du pic de MAPbCl ₃ (100) au cours du temps (rouge). Dans une seconde phase du processus de recuit, le PbI ₂ apparaît (rose). La dernière phase est caractérisée par l'absence de MAPbCl ₃ , entièrement converti en MAPbI ₃ (vert). Chaque scan dure 10 min.	116

Figure 80. Evolution des (a) aires des pics, lors du recuit à 100°C: et (b) de la FWHM pour MAPbCl ₃ (100) (partie inférieure), MAPI (110) (partie centrale) et PbI ₂ (partie supérieure). Le fond rouge correspond à la première étape, le fond rose à la deuxième et le fond vert à la troisième et dernière étape.....	117
Figure 81. Evolution du paramètre de maille cubique de la MAPI en fonction du temps de recuit. L'échelle de couleur indique la déformation ϵ qui est calculée par rapport au paramètre de maille de l'échantillon de poudre à 100°C.....	119
Figure 82. Diagramme DRX (configuration $\theta / 2\theta$) de l'échantillon après le recuit et retour à température ambiante. Le pic du PbI ₂ (002) est visible en plus des pics de la MAPI (hh0). L'insert montre qu'aucune double orientation n'est observée lorsque le recuit est poursuivi jusqu'à la disparition de MAPbCl ₃	120
Figure 83. Mesures DRX d'une couche partiellement recuite. En noir, mesure $\theta / 2\theta$ où MAPbI ₃ et MAPbCl ₃ sont tous les deux visibles, sans signal de PbI ₂ . La courbe bleue représente la mesure en incidence rasante à $\omega = 0,35^\circ$, où seuls les ~ 60 nm supérieurs sont sondés. Ici, MAPbCl ₃ n'est pas visible et un pic de PbI ₂ est observé, ce qui prouve que le mécanisme de substitution ionique commence sur la partie supérieure de la couche.	121
Figure 84. Schéma représentatif du principe de mesure in plane avec les grandeurs correspondantes ω , D et h.....	122
Figure 85. (a) Mesure in plane de la couche MAPI après recuit où les pics MAPbI ₃ et PbI ₂ sont visibles. (b) Evolution du rapport des intensités intégrées du pic PbI ₂ (110) et MAPbI ₃ (004) / (220) en fonction de l'angle d'incidence. La profondeur de pénétration varie en faisant varier l'angle d'incidence ω pendant la mesure in plane.....	123
Figure 86. Schéma représentatif de la couche MAPI déposée sur verre /ITO / SnO ₂ (1) _{thq} après recuit et formation du PbI ₂ . D'après mes mesures rasantes et $\theta/2\theta$, nous pouvons représenter la pérovskite MAPbCl ₃ en profondeur de la couche, et le PbI ₂ qui se forme en surface et diminue en fonction de la profondeur de la couche.	123
Figure 87. Positionnement des différents temps de recuit testés par rapport aux différentes phases du processus de formation de la MAPI que nous avons identifiées.	125
Figure 88. Variation des performances électriques (PCE, Jsc, Voc et FF) des cellules ayant subi différents recuits. Les performances des cellules avec le recuit 25, 35 et 45 minutes sont mesurées après 500 de stockages en boîte à gants.	126
Figure 89. Variation des PCE des cellules en fonction du temps de vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C).....	131

Figure 90. Schéma illustrant la méthodologie du vieillissement différentiel sous illumination continues (1 sun / 35°C / N ₂) pour les couches N seules et pour les empilements couche N / MAPI.....	132
Figure 91. Variation du PCE normalisé en fonction du temps de vieillissement pour les couches AZO, AZO / MAPI et pour les cellules complètes vieilles sous illumination continue (1 sun / 35°C) en atmosphère inerte	133
Figure 92. Variation des J _{sc} , Voc et FF normalisés en fonction du temps de vieillissement pour les couches AZO et AZO / MAPI vieilles sous illumination continue (1sun / 35°C) en atmosphère inerte	135
Figure 93. Variation du PCE normalisé en fonction du temps de vieillissement pour les couches SnO ₂ (1) _{thq} , SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI et pour les cellules complètes vieilles sous illumination continue (1sun / 35°C) en atmosphère inerte	136
Figure 94. Variation des J _{sc} , Voc et FF normalisés en fonction du temps de vieillissement pour les couches SnO ₂ (1) et SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI vieilles sous illumination continue (1sun / 35°C) en atmosphère inerte.....	137
Figure 95. Spectre d'absorption des empilements (a) AZO / MAPI et (b) SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI à différents temps de vieillissement sous illumination continue (1 sun / 35°C).....	139
Figure 96. Diffractogramme des mesures $\theta / 2\theta$ des couches AZO / MAPI à t ₀ et après différents temps de vieillissement sous illumination. Le pic du substrat ITO à 35,2° est représenté en insert dans la figure (b).	140
Figure 97. Diffractogramme des mesures $\theta / 2\theta$ des couches SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI à t ₀ et après différents temps de vieillissement sous illumination. Le pic du substrat ITO à 35,2° est représenté en insert dans la figure (b).	140
Figure 98. Variation des rapports d'intensités intégrées de (a) PbI ₂ / MAPI et (b) MAPbCl ₃ / MAPI en fonction des différents temps de vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C) .	141
Figure 99. Scan $\theta / 2\theta$ d'un échantillon (a) AZO / MAPI et (c) SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI vieillis à l'air pendant 500 heures. Mesures in plane pour les 4 angles d'incidence $\omega = 0,35, 0,55, 0,75$ et $0,95$ pour (b) AZO / MAPI et (d) SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI vieillis.....	143
Figure 100. Evolution du rapport des intensités intégrées du pic PbI ₂ (110) et MAPbI ₃ (004) / (220) en fonction de l'angle d'incidence. La profondeur de pénétration varie en faisant varier l'angle d'incidence ω pendant la mesure in plane.....	144
Figure 101. Images MEB pour l'empilement AZO / MAPI à t ₀ (a) et (b), à 170h (c) et (d) et après 500h sous 1 sun (e), (f) et(g).....	146

Figure 102. Images MEB pour l'empilement SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI à (a) t0, et après (b) 100 h, (c) 340, (d) 1000 h et (e) 2000 h sous illumination continue (1 sun / 35°C°)	148
Figure 103. Répartition du signal du Pb, du Cl et de l'iode dans la zone délimitée dans le carré blanc	149
Figure 104. Traitement ImageJ des résultats des images MEB pour différents temps de vieillissement. Le pourcentage de zone grise est indiqué pour chaque temps de vieillissement. Ce pourcentage a été calculé par rapport aux zones blanches en considérant la surface totale de l'image.....	150
Figure 105. Résultats EDX pour l'empilement SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI réalisés à différents temps de vieillissement : t0, 100 h, 500h et 1000h sur le même échantillon.	151
Figure 106. Graphe montrant la variation du PCE des cellules réalisées à partir de l'empilement SnO ₂ (1) _{thq} /MAPI vieillie sous illumination pour différents temps de vieillissement. L'axe à droite montre l'évolution du rapport d'intensité intégrée MAPbCl ₃ / ITO.....	152
Figure 107. Spectres de C 1s, du N 1s, du I 3d et du Pb 4f enregistrés en surface de la MAPI à t0 (spectres noirs) et après 500 heures sous illumination (spectres rouges).....	155
Figure 108. Spectre du Cl 2p en surface de la MAPI à t0 (spectres noirs) et après 500 heures sous illumination (spectres rouges)	155
Figure 109. Le graphe (a) présente l'évolution des rapports N / Pb, Cl / Pb et I / Pb calculés à partir des analyses de surface XPS à t0 et après 500 heures sous 1 sun. Le graphe (b) présente l'évolution de ces mêmes rapports. Pour l'analyse EDX, les rapports ont été calculés pour les 2 zones grises et blanches.....	157
Figure 110. Schéma représentatif des mesures en profil réalisées avec une abrasion Ar ⁺ puis abrasion douce avec le GCIB	158
Figure 111. Evolution du spectre du Sn 3d en fonction de la profondeur abrasée. L'apparition des pics caractéristiques du SnO ₂ indique que l'interface SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI est atteinte ...	159
Figure 112. (a) Spectre du Pb 4f avant abrasion et après abrasion avec l'Ar ⁺ et le GCIB indiquant la formation du Pb métallique après l'abrasion par Ar ⁺ et (b) Evolution du ratio Pb0 par rapport à la quantité totale de Pb au cours de l'abrasion par Ar ⁺ (après 2 minutes) et GCIB (entre 2 et 10 minutes).....	160
Figure 113. Profil XPS du Cl 2p, en noir le spectre du Cl à l'extrême surface. Les spectres successifs indiquent la zone proche de l'interface SnO ₂ (1) _{thq} /MAPI.....	161
Figure 114. Répartition des éléments dans la couche MAPI à (a) t0 et (b) après 500 heures de vieillissement sous illumination	162

Figure 115. Profils en profondeur ToF-SIMS couches minces MAPI à t0 et après 500 sous illumination. La ligne noir pointillée indique la zone d'interface SnO ₂ (1) _{thq} /MAPI.....	163
Figure 116. Schéma des couches N étudiées : (a) SnO ₂ (1) sans traitement, (b) SnO ₂ (1) traitement thermique (référence), (c) SnO ₂ (1) traitement UV/O ₃ , (d) SnO ₂ (2) sans traitement et (e) SnO ₂ (2) traitement UV/O ₃	170
Figure 117. Spectre de survol de la couche N de référence SnO ₂ (1) _{thq}	170
Figure 118. Spectres XPS des éléments Sn 3d, N 1s, C 1s, et O 1s présents en surface de la couche SnO ₂ (1).....	171
Figure 119. Spectres XPS (a) du Carbone C 1s et (b) de l'Oxygène O 1s pour SnO ₂ (1) sans traitement, SnO ₂ (1) traitement thermique, SnO ₂ (1) traitement UV/O ₃ , SnO ₂ (2) sans traitement et SnO ₂ (2) traitement U/VO ₃	174
Figure 120. Variation du taux de carbone C 1s sur le SnO ₂ (1) et (2) en fonction du type de traitement.....	175
Figure 121. Répartition des différents éléments en fonction du temps d'abrasion sur les couches (a) SnO ₂ (1) sans traitement, (b) SnO ₂ (1) traitement thermique et (c) SnO ₂ (1) traitement UV/O ₃	177
Figure 122. Répartition des différents éléments en fonction du temps d'abrasion sur les couches (a) SnO ₂ (2) sans traitement et (b) SnO ₂ (2) traitement UV/O ₃	178
Figure 123. Répartition du pourcentage atomique du carbone dans les couches de SnO ₂ (1) et (2)	178
Figure 124. Evolution du PCE des cellules en fonction du taux de carbone surfacique de leurs couches N	180
Figure 125. Signal du chlore enregistré par mesure ToFSIMS	181
Figure 126. Schéma représentant (a) de l'empilement du système de référence et (b) des empilements des deux nouveaux systèmes proposés	182
Figure 127. Variation des performances électriques PCE, Voc, Jsc et FF des cellules complètes vieilles sous illumination continues (1 sun / 35°C / N ₂)	183
Figure 128. Variation du PCE en fonction du temps de vieillissement pour les couches SnO ₂ (1), SnO ₂ (1) _{UVO3} / MAPI, SnO ₂ (2) et SnO ₂ (2) / MAPI vieilles sous illumination continue (1sun / 35°C) en atmosphère inerte. Les données relatives au vieillissement des couches SnO ₂ (1) _{thq} et de l'empilement SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI sont ajoutées pour comparaison	184
Figure 129. Evolution des Jsc, Voc et FF en fonction du temps de vieillissement pour les couches SnO ₂ (1), SnO ₂ (1) _{UVO3} / MAPI, SnO ₂ (2) et SnO ₂ (2) / MAPI vieilles sous	

illumination continue (1sun / 35°C) en atmosphère inerte. Le vieillissement des couches SnO ₂ (1) _{thq} et de l'empilement SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI sont ajoutés pour comparaison	186
Figure 130. Diffractogramme des mesures θ / 2θ des couches SnO ₂ (1) _{UV03} / MAPI à t0 et après différents temps de vieillissement sous illumination. Le pic du substrat ITO à 35,2° est représenté en insert dans la figure (b).	187
Figure 131. Variation des rapports d'intensité intégrées du pic à 16,2° par rapport à l'ITO, et de la MAPbCl ₃ par rapport à l'ITO des couches SnO ₂ (1) _{UV03} / MAPI au cours du vieillissement	188
Figure 132. Diffractogramme des mesures θ / 2θ des couches SnO ₂ (2) / MAPI à t0 et après 1000 heures de vieillissement sous illumination. Le pic du substrat ITO à 35,2° est représenté en insert dans la figure.	189
Figure 133. Variation des rapports d'intensités intégrées du MAPbCl ₃ / MAPI en fonction des différents temps de vieillissement sous illumination (1 sun / 35°C).....	189
Figure 134. Images MEB pour l'empilement SnO ₂ (1) _{UV03} / MAPI à (a) t0, et après (b) 100 h, (c) 340, et (d) 1000 h sous illumination continue (1 sun / 35°C°)	191
Figure 135. . Images MEB pour l'empilement SnO ₂ (2) / MAPI à (a) t0, et après (b) 250 h, (c) 500 h, et (d) 1000 h sous illumination continue (1 sun / 35°C°).....	192
Figure 136. Traitement ImageJ des images MEB pour différents temps de vieillissement de l'empilement SnO ₂ (1) _{UV03} / MAPI	193
Figure 137. Traitement ImageJ des images MEB pour différents temps de vieillissement de l'empilement SnO ₂ (2) / MAPI	194
Figure 138. Evolution des pourcentages des zones grises des 3 empilements en fonction du temps de vieillissement. Ce pourcentage a été calculé par rapport aux zones blanches en considérant la surface totale de l'image	195
Figure 139. Evolution des pourcentages atomiques du Cl 2p dans les deux empilements SnO ₂ (1) _{thq} / MAPI et SnO ₂ (2) / MAPI (a) à t0 et (b) après 500 heures sous illumination continue en atmosphère inerte	196
Figure 140. Architecture N-I-P de cellule à base de pérovskite double cations (b) optimisée à partir du système MAPI (a).....	202
Figure 141. Spectres d'absorption des empilements SnO ₂ (2) / MAPI et SnO ₂ (2) / Pérovskite double cations CsFAPbIBr à t0.....	203
Figure 142. Images MEB de l'empilement (a) SnO ₂ (2) / MAPI et (b) SnO ₂ (2) / FACsPbIBr réalisées à t0 juste après recuit	204

Figure 143. Scan $\theta / 2\theta$ de l'empilement $\text{SnO}_2(2) / \text{FACsPbIBr}$ à t_0 . Les signaux du substrat ITO sont signalés par une étoile jaune. L'indexation a été réalisée en considérant une phase cubique de type α -FAPbI.	205
Figure 144. Evolution des performances photovoltaïques (PCE, J_{sc} , FF et V_{oc}) des cellules à base de pérovskite double cations FACsPbIBr au cours du vieillissement sous illumination (1 sun / $35^\circ\text{C} / \text{N}_2$)	206
Figure 145. Evolution des PCE des cellules complètes à base de $\text{SnO}_2(2) / \text{MAPI}$ et $\text{SnO}_2(2) / \text{FACsPbIBr}$ sous illumination continue.....	207
Figure 146. Spectre d'absorption de l'empilement $\text{SnO}_2(2) / \text{FACsPbIBr}$ vieilli 1000 heures sous 1 sun et 2000 heures à l'obscurité (atmosphère inerte).....	208
Figure 147. Scan $\theta / 2\theta$ des couches pérovskite double cations FACsPbIBr à t_0 (noir) et après 1000 de vieillissement sous illumination continue (rouge). Les familles de plan indiquées sont celles identifiées pour la structure FAPbI	209
Figure 148. Variation du rapport d'intensité intégrée $\text{PbI}_2 / \text{FAPbI}$ en fonction du temps de vieillissement.....	209
Figure 149. Images MEB de l'empilement $\text{SnO}_2(2) / \text{FACsPbIBr}$ réalisées à (a) t_0 , et après (b) 500 heures, (c) 1000 heures, (d) 1500 heures et (e) 2000 heures sous illumination continue (1 sun / $35^\circ\text{C} / \text{N}_2$)	211
Figure 150. Répartition des éléments C, N, O, I, Pb, Br et Cs en surface de la pérovskite double cations à t_0 et après 500 heures sous 1 sun	212
Figure 151. Evolution du spectre du Pb 4f avant abrasion et après abrasion avec l' Ar^+ et le GCIB indiquant la formation du Pb métallique après l'abrasion par Ar^+ . Après abrasion par le GCIB, pas d'effet sur la formation du Pb métallique.....	213
Figure 152. Profil ToFSIMS de l'empilement $\text{SnO}_2(2) / \text{Pérovskite FACsPbIBr}$ à t_0	215
Figure 153. Profil ToFSIMS de l'empilement $\text{SnO}_2(2) / \text{Pérovskite FACsPbIBr}$ après 500 sous illumination continue.....	215
Figure 154. Spectres de transmittance de l'empilement verre / ITO / WO_3 déposé par voie chimique et recuit pendant 20 et 30 minutes.....	219
Figure 155. Photo d'une couche pérovskite double cations (a) juste après spin coating de la couche pérovskite et (b) après dépôt de la solution de WO_3 au-dessus de la pérovskite	219
Figure 156. Spectre RPE montrant le signal du Manganèse Mn^{2+} du (a) le verre / ITO et (b) du borosilicate / ITO, (c) le spectre RPE du phosphore du Silicium / ITO, le spectre RPE du PET / TCO ne montre aucun signal entre 3000 et 4000 G.....	227

Figure 157. Spectre de survol de la couche d'AZO mettant en évidence la présence du signal d'Indium	228
Figure 158. Spectres XPS des éléments C 1s, O 1s, Zn 2p _{3/2} et Al 2p d'une couche mince AZO	229

Table des tableaux :

Tableau 1. Transitions de phase de la MAPI.....	21
Tableau 2. Les différentes couches N utilisées pour l'élaboration des cellules.....	59
Tableau 3. Principales caractéristiques des techniques de caractérisations chimiques XPS et ToF-SIMS utilisées dans ces travaux.	80
Tableau 4. Récapitulatif des détails du procédé d'élaboration de la couche MAPI sur les deux couches N des systèmes de référence.....	84
Tableau 5. Performances photovoltaïques des deux systèmes de référence à base d'AZO et SnO ₂ (1) _{thq}	88
Tableau 6. Paramètres de maille de la poudre MAPI et de la couche mince MAPI.....	112
Tableau 7. PCE des cellules en fonction des différents temps de recuit testés pour la couche active MAPI, à t ₀ et après 500h de stockage en boîte à gants en atmosphère inerte. Le recuit de la MAPI a été fait en boîte à gant selon le protocole standard de fabrication des cellules solaires (cf. chapitre 2).....	124
Tableau 8. Récapitulatif de tous les éléments sondés en XPS sur la surface de la MAPI.....	153
Tableau 9. Energies de liaison des composantes de chaque élément de la couche SnO ₂ (1) et les pourcentages atomiques correspondants.....	172
Tableau 10. Variation des pourcentages atomiques des différentes composantes des éléments présents en surface des couches de SnO ₂ étudiées.....	173
Tableau 11. Performances photovoltaïques des deux systèmes à base de SnO ₂ (2) / MAPI et SnO ₂ (2) / Pérovskite double FACsPbIBr.....	203
Tableau 12. Répartition du pourcentage atomique en EDX des éléments C, N, I et Pb sur un grain et sur une aiguille d'une couche de pérovskite double à t ₀	210
Tableau 13. Conditions de dépôt de la couche WO ₃ par PVD : variation de la puissance de décharge et de la quantité d'oxygène.....	218
Tableau 14. Performances électriques des cellules à base de double cations réalisées avec une couche de WO ₃ comme couche P.....	218
Tableau 15. Energies de liaison et composantes de chaque élément de la couche AZO.....	228
Tableau 16. Variation des % atomiques des différents composants des éléments O 1s et C 1s avant et après traitement par 30 minutes UV/O ₃	229